Über die elektromotorische Kraft konzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Harry Horrocks
aus Weimar.

ACAD. LIBRARY

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1909.

Erlangen.
K. B. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn in Erlangen.
1909.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent und Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Einleitung.

Im Jahre 1877 veröffentlichte H. v. Helmholtz[1]) seine Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verschieden konzentrierten Salzlösungen. Diese gestattet aus den Dampfspannungen und den Hittorfschen Überführungszahlen die Potentialdifferenz von Ketten zu berechnen, welche aus zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes und den Metallen dieser Salze als Elektroden gebildet sind. Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette setzt sich aus drei Komponenten zusammen, von denen zwei an den Elektroden wirksam sind, die dritte an der Berührungsstelle der Lösungen. Es ist jedoch mit Hilfe der Helmholtzschen Theorie nicht möglich, diese einzelnen Komponenten zu berechnen, von denen gerade die letztere das größte Interesse verdient.

Nernst[2]) vereinfachte im Jahre 1889 die Theorie der Konzentrationsketten, indem er seine Betrachtungen auf sehr verdünnte Lösungen einschränkte und indem er den osmotischen Druck in die Theorie einführte. Mit Hilfe seiner umkehrbaren Elektroden ist es auch möglich geworden, die E. M. K. direkt zu messen. Der große Fortschritt liegt darin, daß die

---

[1]) H. v. Helmholtz, Berl. Ber. V, 26. Nov. 1877 und Wied. Ann 3, 201. 1877.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, p. 129. 1889.

Nernstschen Formeln die Berechnung der drei einzelnen Komponenten ermöglichen.

M. Planck[1]) erweiterte die Theorie für den allgemeinen Fall zweier verschieden konzentrierten Lösungen chemisch verschiedener binärer Elektrolyte. Die Potentialdifferenz an den Elektroden ist hier jedoch nicht berücksichtigt. Beide Theorien suchen die Ursache der Potentialdifferenz in den Bewegungen der Ionen und gelten daher, da sie auf der Dissoziationshypothese basieren, nur für verdünnte Lösungen. Die Planck'sche Theorie schließt die beiden anderen Theorien als Spezialfälle in sich. Nernst prüfte seine Formeln experimentell und fand seine Theorie bestätigt[2]).

Theorie der Konzentrationsketten.

Um uns ein Bild von den Vorgängen zu machen, welche eintreten, wenn man zwei verschieden konzentrierte, aber hinreichend verdünnte Lösungen von z. B. HCl in Berührung bringt, sei im Anschluß an die Ausführungen von W. Nernst in seiner „Theoretischen" Chemie das Folgende ausgeführt. Infolge des osmotischen Druckes wird auf das positiv geladene Wasserstoff-Ion und auf das negativ geladene Chlor-Ion die gleiche, vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft ausgeübt. Diese führt die Ionen von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration. Nun besitzt aber das Wasserstoff-Ion eine größere Beweglichkeit (Geschwindigkeit) als das

---

[1]) M. Planck, Wied. Ann. 39, p. 161. 1890 und Wied. Ann. 40, p. 561. 1890.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. IV. 1889. S. 161.

Chlor-Ion, wie wir aus dem Äquivalentleitvermögen der Ionen wissen. Das Wasserstoff-Ion wird also dem Chlor-Ion voraneilen. Die verdünntere Lösung erhält hierdurch einen Überschuß an Wasserstoff-Ionen, die konzentriertere an Chlor-Ionen. Die verdünntere Lösung wird also positiv geladen, die konzentriertere negativ. Durch die Überwindung der Reibung mit dem Lösungsmittel wird Joulesche Wärme erzeugt. Außerdem entstehen an den beiden Elektroden Potentialdifferenzen, mit deren Wesen wir uns nun beschäftigen wollen. Zu diesem Zwecke wollen wir einen galvanischen Strom ein System von Leitern II. Klasse, d. h .Lösungen, passieren lassen. Es treten dann fünf verschiedene Phänomene ein. Man beobachtet:

1. Thermische Wirkungen (Peltiereffekt),
2. Entwicklung von Joulescher Wärme,
3. Ionenwanderung (Verschiebung von Materie),
4. Auflösung der Elektroden oder Abscheidung von Ionen des Elektrolyten,
5. sekundäre Reaktionen zwischen Elektrolyt und abgeschiedenem Produkt.

Die vierte und fünfte Erscheinung interessieren uns besonders. Tauchen wir zwei gleichartige metallische Elektroden in einen Elektrolyten, so haben wir die Stromstärke $i = \frac{e}{W + w}$, wenn w der Widerstand der Zelle, e die E. M. K. des Elements und W dessen Widerstand ist.

Diese Formel gilt jedoch nur so lange, als in der elektrolytischen Zelle keine derartigen Veränderungen vor sich gehen, daß die Zelle selbst elektromotorisch wirksam wird. Dies tritt aber leicht in folgenden

Formen auf: Ein zweites Metall schlägt sich auf einer Elektrode nieder, oder ein ausgeschiedenes Gas okkludiert, d. h. löst sich in ihr, oder die Zusammensetzung des Elektrolyten wird in der Nähe der Elektroden geändert. In allen diesen Fällen beobachtet man das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft in der Zelle, der sogen. „galvanischen Polarisation“ ε. Die Stromstärke sinkt hierdurch auf den Wert $I = \frac{E - \varepsilon}{W + w}$.

Will man nun die E. M. K., die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftritt, allein messen, so muß man darauf bedacht sein, die Polarisation der Elektroden zu verhüten. Dies geschieht mit Hilfe der Depolarisatoren, zu deren Erörterung wir nun kommen. Schickt man durch ein galvanisches Element die gleiche Elektrizitätsmenge einmal in der einen, das anderemal in der entgegengesetzten Richtung hindurch, so sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Das Element befindet sich wieder in dem früheren Zustand; dies ist z. B. beim Daniell-Element der Fall.

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu.$$

2. Das Element befindet sich nicht in dem früheren Zustand; dies ist z. B. bei der Voltaschen Kette der Fall.

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Cu.$$

Im ersten Fall war die erzeugte Wärmemenge und äußere Arbeit = 0. Das Element hat also beidemal die gleiche E. M. K. gehabt. Im zweiten Falle muß für die chemischen Umsetzungen eine Kompensation vorhanden sein. Das Element hat beidemale eine verschiedene E. M. K. gehabt. Dies ist nur möglich, wenn durch den Transport von Elektrizität eine

elektromotorische Gegenkraft geweckt wird, d. h. wenn das Element sich polarisiert. Man unterscheidet demnach „unpolarisierbare oder umkehrbare Elemente“ (Daniell) und „nicht umkehrbare polarisierbare Elemente“ (Volta). Haupterfordernis für die Umkehrbarkeit ist, daß die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge reversibel sind. Von den unpolarisierbaren umkehrbaren Elementen unterscheidet man weiter zwei Arten, nämlich solche, die „bezüglich des Kations umkehrbar“ sind, wie z. B. Cu in $CuSO_4$, wobei der Transport der Elektrizität durch das Kation Cu geschieht und solche, bei denen die Elektrizität durch das Anion transportiert wird. Solche Elektroden sind z. B.:

Ag mit AgCl überzogen in KCl
und Hg „ HgCl „ „ NaCl.

Die ersteren nennt man „umkehrbare Elektroden I. Art“, die letzteren solche II. Art. Allgemein repräsentiert jedes Metall (Hg), welches mit einem unlöslichen aus ihm als basischen Bestandteil gebildeten Salz (HgCl) überzogen ist, in der Lösung eines zweiten Salzes, welches den elektronegativen Bestandteil mit dem ersten Salz gemeinsam hat ($\overset{+}{N}a\overset{-}{Cl}$), eine „bezüglich des Anions umkehrbare unpolarisierbare Elektrode“. Als Metall verwendet man mit Vorliebe Quecksilber, das einerseits als flüssiger Körper eine konstante Oberflächenbeschaffenheit zeigt und andererseits mit einer großen Anzahl negativer Radikale unlösliche bezw. schwerlösliche Verbindungen eingeht, wie HgCl, Hg_2SO_4, $HgSO_4$, HgBr, HgJ_2. Weil letztere Salze die Elektrode unpolarisierbar machen, nennt man sie „Depolarisatoren“. Obwohl die Polarisation

meist nur eine sehr kleine Größe hat, so ist sie doch bei exakten Messungen durchaus nicht zu vernachlässigen. Es empfiehlt sich daher immer die Anwendung von Depolarisatoren.

Bei der Quecksilber-Kalomel-Elektrode bildet sich je nach der Richtung des Stromes entweder Kalomel, oder es wird reduziert, d. h. es treten entweder Cl-Ionen aus der Lösung heraus oder in die Lösung hinein.

Die E. M. K. umkehrbarer Elemente ist das Maß der maximalen Arbeit, welches der stromliefernde Prozeß liefern kann. Die E. M. K. hat bei einer bestimmten Temperatur einen ganz bestimmten Wert. Man kann daher die E. M. K. jeder beliebigen galvanischen Kombination berechnen, wenn man die „Affinität der stromliefernden Reaktion“ kennt. Dies ist bei den Konzentrationsketten der Fall. Der stromliefernde Prozeß besteht hier lediglich in der Diffusion von verschieden konzentrierten Lösungen. Die verschiedenen Komplexe, durch deren Aneinanderlagerung ein solches chemisches System gebildet wird, nennt man die „Phasen des Systems“.

Die Phasen befinden sich nur im Gleichgewicht, wenn leitende Verbindung der Pole da ist, und die Spannungsdifferenz durch eine entgegengeschaltete E. M. K. kompensiert ist.

Nernst berechnete aus der Arbeit, die bei der Auflösung eines elektro-chemischen Grammäquivalents des Elektrodenmetalls im Elektrolyten geleistet wird, wenn der osmotische Druck der einwertigen Ionen des Metalls bekannt ist, die Potentialdifferenz E dieser Kombination. Seine Formel lautet:

$$E = R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{p},$$

worin R die Gaskonstante bedeutet, T die absolute Temperatur, P den osmotischen Druck der Metallionen und p den osmotischen Druck des Elektrolyten. Letzterer ist aber proportional der Ionenkonzentration c, also:

$$E = R \cdot T \cdot \ln \frac{C}{c},$$

worin C die Konzentration ist, die zum osmotischen Druck P gehört. C bezeichnen wir mit Nernst schlechthin als die elektrolytische Lösungstension des Metalls. Ist das Metallion nicht einwertig, sondern n-wertig, so kommt:

$$E = \frac{R \cdot T}{n} \cdot \ln \frac{C}{c}.$$

Dies ist die E. M. K. zwischen einem Metall und einer Lösung, welche eine gewisse Menge Ionen des Metalls enthält, d. h. für umkehrbare Elektroden I. Art oder bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden, z. B. Cu in $CuSO_4$.

Auf die Quecksilber-Kalomel-Elektrode, eine bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode, findet die analoge Formel Anwendung:

$$E = \frac{R \cdot T}{n} \cdot \ln \frac{C}{c},$$

worin c die Konzentration der Anionen in der Lösung ist.

Ferner stellte Nernst eine Formel auf für die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen desselben, aus zwei einwertigen Ionen bestehenden, als völlig dissoziiert angenommenen, Elektrolyten von den Konzentrationen η_1 und η_2. Sie lautet:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}.$$

u und v sind die Geschwindigkeit von Kation und Anion, R wieder die Gaskonstante in elektrochemischem Maß $= 0{,}861 \cdot 10^{-4}$, T die absolute Temperatur und η_1 und η_2 die Konzentrationen in Molen pro Liter. Für 18° und durch Einführung der dekadischen Logarithmen bekommt man:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = 0{,}0577 \cdot \lg^{10} \frac{\eta_1}{\eta_2}.$$

Also:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \cdot 0{,}0577 \cdot \lg^{10} \frac{\eta_1}{\eta_2}.$$

Stellt man nun Ketten in einfachster Form zusammen, z. B.

$$Ag/\underset{c_1}{AgNO_3}/\underset{c_2}{AgNO_3}/Ag$$

und berechnet die E. M. K. der einzelnen Komponenten, so fällt die elektrische Lösungstension C des Metalls heraus und man bekommt den Ausdruck:

$$E = -\frac{2v}{u + v} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Diese Formel gilt jedoch nur für Konzentrationsketten aus Elektroden I. Art. Für solche II. Art z. B.

$$Hg/HgCl/\text{Chlorid } c_1/\text{Chlorid } c_2/HgCl/Hg$$

bekommt man die analoge Formel:

$$E = \frac{2u}{u + v} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{c_1}{c_2},$$

da wieder

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}0577 \cdot \lg^{10} \frac{c_1}{c_2}$$

ist, so kommt:

$$E = \frac{2u}{u + v} \cdot 0{,}0577 \cdot \lg^{10} \frac{c_1}{c_2}.$$

Ist die Dissoziation nicht vollständig, so ist die Konzentration mit dem Dissoziationsgrad α zu multiplizieren. Bei n-wertigen Elektrolyten wird die rechte Seite noch durch n dividiert.

Die E. M. K. verdünnter Lösungen ist Gegenstand eingehender und umfassender Untersuchung gewesen. Nernst selbst fand seine Formeln durch das Experiment an einer Anzahl Salze bestätigt. Wegen der Literatur für verdünnte Lösungen verweise ich auf Nernst, Theoretische Chemie. Negbaur[1]) untersuchte eine größere Anzahl Ketten von verdünnten Lösungen. R. Salvadori[2]) hat einige Ketten, auch alkoholische, zusammengestellt, ohne aber aus seinen wenigen Messungen bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Flüssigkeitsketten untersuchten ferner du Bois-Reymond 1867, Worm-Müller 1870, Paalzow 1874, G. Meyer, Türin und Goodwin[3]).

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. E. Wiedemann habe ich die E. M. K. konzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Ich habe zunächst von einer großen Anzahl konzentrierter wässeriger Lösungen die E. M. K. bestimmt, die sich ergibt, wenn man verschieden konzentrierte Lösungen gegeneinanderschaltet. Sodann habe ich Ketten hergestellt aus nichtwässerigen Lösungen, endlich habe ich noch die Leitfähigkeiten von $SrCl_2$-Lösungen in 81 % Glyzerin-Wassergemisch

---

[1]) Negbaur, Wied. Ann. 44. 1891. S. 737.

[2]) R. Salvadori, Fortschr. 1891. 55 II. S. 517.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie 7, S. 477. 1891; 5, S. 340. 1890; 13, S. 577. 1894.

bestimmt, um für theoretische Schlüsse einige Anhaltspunkte zu haben. Außer dem Wasser dienten als Lösungsmittel: Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Pyridin und Glyzerin. Die Kadmiumsalze werden wegen ihres abweichenden Verhaltens in einem besonderen Kapitel behandelt. Für die meisten Versuche benutzte ich die einfachste Form der Ketten nach dem Schema:

$$Hg \mid HgCl \mid \text{Chlorid } c_1 \mid \text{Chlorid } c_2 \mid HgCl \mid Hg$$

bezw. $Hg \mid HgSO_4 \mid$ Sulfat $c_1 \mid$ Sulfat $c_2 \mid HgSO_4 \mid Hg$.

Wegen sekundärer Vorgänge an den Elektroden mußte ich bei einigen Ketten zwischen Lösung und Elektrode einen indifferenten Elektrolyten einschalten, so daß sich folgende Form ergab:

$$Hg \mid HgCl \mid cNaCl \mid cCuCl_2 \mid n\text{-}cCuCl_2 \mid n\text{-}cNaCl \mid HgCl \mid Hg.$$

Die elektromotorischen Kräfte an den beiden Berührungsstellen der NaCl-Lösungen mit den $CuCl_2$-Lösungen heben sich jedoch in dieser Kombination gegenseitig nur auf unter der Voraussetzung, daß in der konzentrierten und verdünnten $CuCl_2$-Lösung Ionen derselben Art vorhanden sind. Da beim $CuCl_2$ ein Farbenwechsel stattfindet, dürfte mit einer Komplexbildung der Ionen zu rechnen sein. Die Werte der E. M. K. dieser Kombination gelten daher nur in erster Annäherung.

Herstellung der Lösungen.

Die Substanzen und Lösungsmittel wurden in reinstem Zustand von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen und geprüft, sie erwiesen sich als tadellos. Das von mir verwandte destillierte Wasser zeigte

nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Die von mir gewählten Konzentrationen sind je nach der Löslichkeit der Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Die Konzentration ist in Molen pro Liter Lösung oder in Volumprozenten $^{v}/_{o}$ angegeben. Bei einigen leichtlöslichen Salzen konnte ich bis zu 8mal normalen Lösungen hinaufgehen.

Die getrockneten Substanzen wurden auf einer chemischen Wage noch warm bis auf 1 Tausendstel Gramm genau abgewogen und sodann in einen bei 18^{0} geeichten 100 ccm Meßkolben eingebracht und in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst. Erst wenn sich alles gelöst hatte, wurde vorsichtig bis zum Eichstrich aufgefüllt, so daß der untere Meniskus genau mit der Marke übereinstimmte. Hieraus ergab sich ohne weiteres die Konzentration in $^{v}/_{o}$. Diese wurde in Mole pro Liter umgerechnet.

Die Bestimmung der Konzentration der Lösungen der Chloride des Lithiums und Bariums und des Bromkadmiums geschah durch Titration mit $^{1}/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung als Titrierflüssigkeit und Kaliumchromat als Indikator[1]). Fügt man Silbernitrat zu einer mit Kaliumchromat versetzten NaCl-Lösung, so bildet sich zuerst AgCl und dann erst rotes Ag_2CrO_4. Ist also alles Chlor unserer Lösung in AgCl verwandelt, so tritt der Farbenumschlag ein, und der Chlornatriumgehalt ergibt sich für ein Gewicht p einer NaCl-Lösung, zu dessen Titrierung v ccm $^{1}/_{10}$ normaler Silbernitratlösung benötigt wurden, aus folgender Gleichung:

$$NaCl\ (58{,}5) + AgNO_3\ (169{,}69) = AgCl + NaNO_3$$

[1]) Mohr, Titriermethode S. 425.

bezw. $58{,}5 : 169{,}69 = x : \frac{169{,}69 \cdot v}{10000}$

also $x = \frac{v \cdot 58{,}5}{10000}$.

In p Gramm Lösung waren also $\frac{v \cdot 58{,}5}{10000}$ g NaCl vorhanden, mithin war unsere Lösung $\frac{v \cdot 0{,}585}{p}$ prozentig.

Die Verdünnungen stellte ich in einem 100 bezw. 50 ccm Meßzylinder her, der noch mit völliger Sicherheit $^1/_{10}$ ccm erkennen ließ. Ich verdünnte immer das betreffende Volumen auf die Hälfte, indem ich solange von dem Lösungsmittel hinzusetzte, bis sich das Volumen verdoppelt hatte, um eine Reihe von Lösungen zu erhalten, deren Konzentrationen sich wie 1 : 2 verhielten In dieser Weise stellte ich gewöhnlich 6 bis 8 Verdünnungen her, so daß die letzte Lösung schon sicher eine verdünnte Lösung, d. h. mindestens $^1/_{10}$ normal war.

Das KCl wurde 2 Stunden lang im Trockenofen bei ca. 100° getrocknet[1]). Ebenso das NaCl[2]). Das $CaCl_2$ dagegen wurde 4 Stunden lang bei 200° erhitzt und so völlig wasserfrei erhalten[3]). In einem erhitzten Mörser wurde es dann pulverisiert, noch heiß gewogen und sofort in den geeichten Meßkolben eingeführt. Das $CuCl_2 + 2H_2O$ trocknete ich nicht, da beim Entweichen der H_2O-Moleküle bei 100° Braunfärbung eintritt. Ähnlich verhält sich $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Dieses Salz ist durch Erhitzen nicht wasserfrei zu erhalten,

[1]) Dammer, Anorganische Chemie, 2,2, S. 19.
[2]) Ibid. S. 127.
[3]) Ibid. S. 298.

ohne daß es zugleich Salzsäure resp. Chlor abspaltet[1]). Die Lösungen wurden unter der Voraussetzung hergestellt, daß die zwischen Filtrierpapier getrockneten Salze die theoretische Zusammensetzung haben. Die kleinen Fehler, die dadurch entstehen konnten, daß dies nicht ganz der Fall war, konnten auf den Gang der E. M. K. keinen Einfluß haben.

Die Lösungen des sehr hygroskopischen LiCl wurden titriert. Ich stellte eine bei 18° fast gesättigte Lösung her und verdünnte dieselbe 7 mal je auf die Hälfte. Von der verdünntesten Lösung wurde sodann die Konzentration durch Titration bestimmt. $BaCl_2$ wird bei 121° vollständig wasserfrei[2]). Ich trocknete es $2^1/_2$ Stunden bei 140°, $SrCl_2$ verliert sein Krystallwasser vollständig schon bei 100°[3]). Es wurde 2 Stunden lang bei 120° getrocknet. Kobaltochlorid $CoCl_2 \cdot 5H_2O$ ist ein rotes Salz, welches bei 150° sein Kristallwasser verliert und blau wird[4]). Ich trocknete es 3 Stunden lang bei 165°. Dann wurde es in einem heißen Mörser pulverisiert und sofort noch heiß abgewogen. Besonderes Interesse bietet das $ZnCl_2$ wegen seiner sehr großen Löslichkeit. Doch stellten sich der Untersuchung der wässerigen Lösungen Schwierigkeiten entgegen, da beim Verdünnen ein basisches Salz ausfällt, und die Lösung neben $ZnCl_2$ auch noch freie Salzsäure enthält. Nur eine Lösung in Aceton, bei der das Ausfallen weit geringer war, wurde untersucht.

Na_2SO_4 wird schon bei 34° wasserfrei[5]). Es wurde

---

[1]) Ibid. 3, S. 311.

[2]) Dammer, Anorg. Ch. 2,2, S. 357.

[3]) Ibid. S. 334.

[4]) Ibid. 3, S. 402.

[5]) Ibid. 2,2, S. 157.

demgemäß 2 Stunden bei etwa 45° getrocknet. Li_2SO_4 [1]) braucht 130°. Es wurde 3 Stunden bei 140° getrocknet. Das $MgSO_4$ braucht eine bedeutend höhere Temperatur[2]). Ich trocknete es 3 Stunden lang bei 240°. $ZnSO_4$ enthält 7 Moleküle Kristallwasser, von denen 6 bei 100° entweichen. Das letzte Molekül entweicht erst bei 238°, jedoch unter gleichzeitiger Verflüchtigung von SO_3 [3]). Ich mußte mich daher darauf beschränken, dieses Salz bei 110° 2 Stunden lang zu trocknen. $CuSO_4$ wurde $2^1/_2$ Stunden einer Temperatur von 205° ausgesetzt und völlig wasserfrei erhalten[4]). $NiSO_4$ trocknete 2 Stunden bei 190°[5]).

Versuchsanordnung und Meſsmethode.

Da die E. M. K. des Elements stromlos gemessen werden muß, so muß eine Kompensationsmethode Anwendung finden. Meist wurde die Kompensationsmethode von Du-Bois Reymond mit gutem Erfolge angewandt. Da ich jedoch nicht über einen geeigneten Rheostaten verfügte, um den Widerstand im gemeinsamen Teil der beiden Stromkreise in geeigneter Weise variieren zu können, so ließ ich diesen Widerstand konstant und variierte den Strom im Hauptstromkreis durch passende Widerstände. Es ergab sich folgende Schaltung (s. Schaltungsschema). Im Hauptstromkreis waren hinteinandergeschaltet: 2 Akkumulatoren A., ein Sicherungswiderstand w von 10 Ohm, ein Kurbelrheostat

---

[1]) Ibid. 2,2, S. 220.
[2]) Ibid. 2,2, S. 428.
[3]) Ibid. 2,2, S. 471.
[4]) Ibid. 2,2, S. 699.
[5]) Ibid. 3, S. 507.

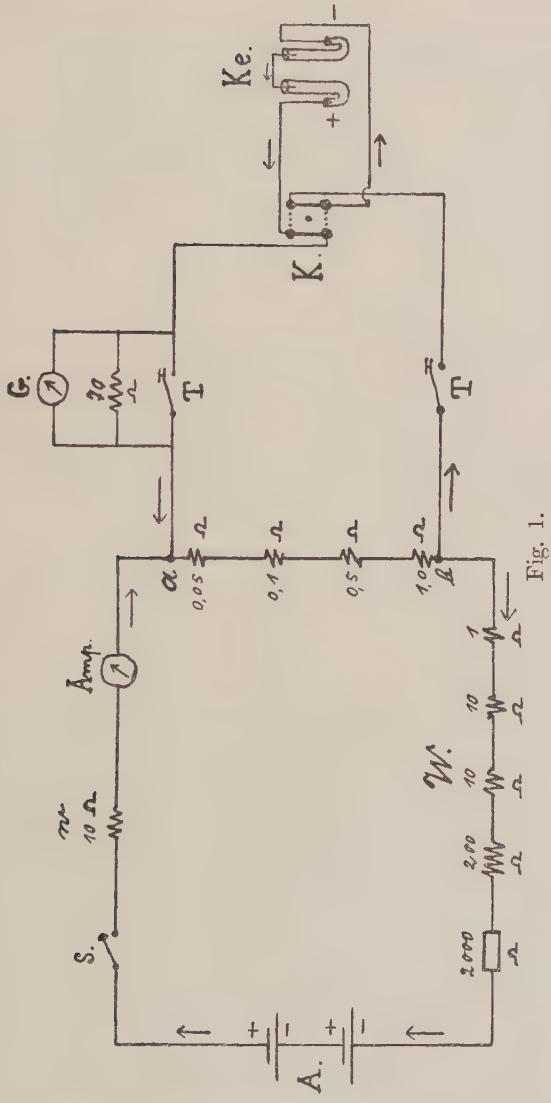


Fig. 1.

0—2000 Ohm, 4 Regulierwiderstände zu 200, 10, 10 und 1 Ohm W., dann für den gemeinsamen Teil der beiden Stromkreise 4 kleine Normalwiderstände von Hart-

mann und Braun zu 1; 0,5; 0,1 und 0,05 Ohm, ein Präzisions-Milliamperemeter Amp. von Siemens und Halske und endlich ein Ausschalter S. In dem zu kompensierenden Stromkreis waren hintereinandergeschaltet: ein Galvanometer G. nach dem Typ Deprez-d'Arsonval als Nullinstrument (die Empfindlichkeit desselben war eine derartige, daß ein Strom von 10^{-6} Ampere bei 1 m Skalenabstand einen Ausschlag von 45 mm hervorbrachte), ferner die zu untersuchende Kette Ke. und ein Taster T. zum momentanen Schließen des Stromkreises. Die Klemmen des Galvanometers waren im Nebenschluß mit einem Taster T. verbunden, so daß ich das Instrument kurzschließen konnte. Es hatte einen inneren Widerstand von 19 Ohm. Da das Galvanometer sehr schwach gedämpft war und mehrere Minuten brauchte, um wieder in die Nullage zurückzukehren, schaltete ich 70 Ohm parallel und bekam so eine geeignete Dämpfung. Die Kette selbst war nicht direkt in den Stromkreis eingeschaltet, sondern an einen Kommutator angeschlossen, um die Stromrichtung immer in der richtigen Weise ändern zu können. Es war dies nötig, da bei einigen Ketten die Richtung des Stroms nicht vorauszusehen war oder nicht mit der Theorie übereinstimmte. Die Ablesung des Galvanometers geschah objektiv mit einem schmalen Lichtstreifen, der durch das reele Bild eines Glühlampenfadens gebildet wurde. Das Präzisionsinstrument ließ $^2/_{10\,000}$ Ampere noch mit Sicherheit ablesen.

Die Lösungen befanden sich in U-förmig gebogenen Glasröhrchen gegeneinander geschaltet, deren einer Schenkel etwa 10—12 cm lang war, der andere 4—5 cm (siehe Figur). Die Röhrchen hatten einen lichten

Durchmesser von 4 mm. Die Füllung geschah in der Weise, daß zunächst reinstes Quecksilber Q. hineingegossen wurde, dann der Depolarisator D. hineingeschüttet und endlich die zu untersuchende Lösung L. eingefüllt wurde. Die Verbindung zwischen den einzelnen Röhrchen wurde durch 2mal rechtwinklig umgebogene Kapillaren K. hergestellt, die einen lichten Durchmesser von 1,5 mm hatten. Um die Diffusion

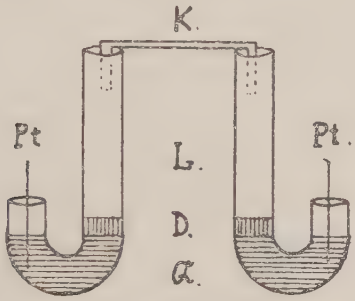


Fig. 2.

an der Berührungsstelle der beiden Lösungen möglichst herabzumindern, ließ ich noch die eine Öffnung der Kapillaren, nämlich die, an der die Berührung stattfinden sollte, im Gebläse zusammenfallen, so daß schließlich nur eine Öffnung von etwa $^1/_5$ mm Durchmesser verblieb. In die Kapillare füllte ich stets die spezifisch leichtere, d. h. die verdünntere der beiden Lösungen, da sonst zu befürchten war, daß die schwerere Flüssigkeit sich mit der spezifisch leichteren mischen würde. Auf das Sorgfältigste achtete ich darauf, daß nirgends kleine Luftbläschen blieben. Besonders beim Füllen und Einsetzen der Kapillare geschah dies häufig, so daß es oft erst nach wiederholten Versuchen glückte, die Kette tadellos zusammenzu-

stellen. Sämtliche Ketten wiesen eine außerordentlich gute Konstanz auf, was ich hauptsächlich der von mir benutzten engen Kapillare zuschreibe. Erst nach Stunden trat eine Abnahme der E. M. K. ein, die aber auch nur Zehntausendstel Volt betrug, also etwa 1 % des ursprünglichen Wertes. Die Quecksilberpole der Kette wurden durch Platindrähte Pt. mit dem Stromkreis in Verbindung gebracht. Die Spannungsdifferenz e zwischen den Punkten a und b des Schaltungsschemas ist:

$$e = i \cdot w.$$

Ich verwendete nun zwischen a und b in passender Weise immer einen solchen Widerstand, daß der Ausschlag des Amperemeters genügend groß wurde. Da die E. M. K. der von mir untersuchten Ketten fast durchweg nur wenige Millivolt betrugen, mußte ich, um das Produkt $i \cdot w$ klein zu erhalten, w möglichst klein wählen, um i genügend groß zu erhalten. Waren die Verhältnisse günstig, so konnte ich 1 Ohm verwenden. Das Amperemeter ließ dann die E. M. K. der Kette direkt ablesen. Die Messung selbst geschah in der Weise, daß die Röhrchen durch die Kapillare verbunden wurden, die Stromrichtung im Nebenstromkreis mit Hilfe des Kommutators richtig eingestellt und im Hauptstromkreis der Strom solange verstärkt bezw. geschwächt wurde, bis das Galvanometer stromlos war. Mit dem Kurbelrheostat wurde eine grobe Einstellung gemacht und mit den übrigen Widerständen die feinere Einstellung bis zur Stromlosigkeit. Der Nebenstromkreis wurde nur immer einen Moment bei der Messung durch den Taster geschlossen, um eine Stromabgabe der Kette zu verhüten. Die Kompensation war auf diese Weise leicht, schnell und sicher zu erreichen.

Die Vorversuche.

Um die Genauigkeit meiner Meßmethode zu prüfen, wiederholte ich zunächst eine Anzahl der von Nernst angestellten Messungen. Dabei fand ich für eine $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normale wässerige HCl-Lösung im Mittel aus 5 Beobachtungen 95,4 Millivolt, ein Wert, der mit dem Nernstschen bis auf ca. 3 % übereinstimmt. Noch bessere Übereinstimmung bekam ich mit einer $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normalen wässerigen NaCl-Lösung Im Mittel aus 6 Beobachtungen erhielt ich 40,6 Millivolt. Dieser Wert weicht von dem von Nernst gefundenen nur um 0,2 % ab. Dann stellte ich eine $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normale wässerige NaBr-Lösuug her und bestimmte deren E. M. K. zu 42,2 Millivolt, ein Wert, der mit dem Nernstschen bis auf 1 % übereinstimmt.

Danach dürfte die von mir angewandte Methode richtige Resultate ergeben. Einige weitere Vorversuche hatten den Zweck, einen Überblick zu bekommen. So gab mir eine $^1/_{10}$ normale wässerige $CaCl_2$-Lösung mit einer $^1/_{10}$ normalen äthylalkoholischen $CaCl_2$-Lösung 52,6 Millivolt. Der Strom floß von der alkoholischen zur wässerigen Lösung. Eine $^1/_{10}$ normale wässerige NaCl-Lösung und eine $^1/_{10}$ normale Glyzerin-NaCl-Lösung ergab 29,7 Millivolt. Der Strom floß von der Glyzerin- zur wässerigen Lösung. $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normale äthylalkoholische $CaCl_2$-Lösung gab 20,6 Millivolt. Stromrichtung von der $^1/_{10}$ normalen zur $^1/_{100}$ normalen Lösung. Eine $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ normale äthylalkoholische $CaCl_2$-Lösung ergab, übereinstimmend mit dem von Nernst aufgestellten Superpositionsprinzip, eine E. M. K. von 21,1 Millivolt. Dieses Prinzip sagt nämlich aus,

daß die Potentialdifferenz eines Konzentrationsstromes in verdünnten Lösungen nur von dem Verhältnis der Konzentrationen abhängt.

Die eigentlichen Versuche.

I. Wässerige Lösungen der Chloride und Sulfate.

Von den Chloriden untersuchte ich KCl, NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, und $CoCl_2$. Für sämtliche Salze außer $CuCl_2$ und $FeCl_3$ benutzte ich die einfachste Form der Ketten nach dem Schema:

Hg | HgCl | Chlorid c_1 | Chlorid c_2 | HgCl | Hg.

Die Messungen ergaben die folgenden Beobachtungsreihen. Die erste Kolumne gibt das Konzentrationsverhältnis der verglichenen Lösungen an, die zweite die Konzentrationen der beiden gemessenen Lösungen, teils in Volumprozenten, teils in Molen pro Liter, die dritte die gefundenen E. M. K. in Volt mit 10^3 multipliziert. c_1 ist immer die konzentriertere, c_2 die verdünntere Lösung.

$c_1 \rightarrow c_2$ bedeutet der Strom fließt von der konzentrierten zur verdünnten Lösung, $c_2 \rightarrow c_1$ die umgekehrte Richtung.

Bei sämtlichen Chloriden, außer $FeCl_3$, war die Stromrichtung $c_1 \rightarrow c_2$.

Sämtliche Chloride wurden mit HgCl depolarisiert.

Die gefundenen Zahlen sind als Kurven aufgetragen.

Tabelle 1.

Konzentration: KCl 24 v/o = 3,2171·n

NaCl 24 v/o = 4,1025·n.

c_1/c_2	v/o	E. M. K.	
		KCl	NaCl
2	24 u. 12	19,6	17,3
2	12 „ 6	17,3	15,0
2	6 „ 3	15,5	12,9
2	3 „ 1½	13,6	11,7
2	1½ „ ¾	12,6	11,5
2	¾ „ ⅜	12,3	11,5
4	24 „ 6	36,5	31,7
4	12 „ 3	32,2	27,1
4	6 „ 1½	28,0	24,1
4	3 „ ¾	25,1	23,6
4	1½ „ ⅜	24,5	23,4
8	24 „ 3	51,8	44,3
8	12 „ 1½	45,0	39,3
8	6 „ ¾	40,3	35,4
8	3 „ ⅜	37,5	34,9
16	24 „ 1½	64,7	55,9
16	12 „ ¾	57,5	50,9
16	6 „ ⅜	52,8	47,5
32	24 „ ¾	77,1	68,4
32	12 „ ⅜	69,9	62,4
64	24 „ ⅜	89,5	80,1

In Tabelle 2 sind die Lösungen mit Nummern bezeichnet, da die Konzentration durch Titration gefunden wurde. Es ergaben sich für die acht Lösungen folgende Konzentrationen in g/o.

1. 49,5936	5. 3,0996
2. 24,7968	6. 1,5498
3. 12,3984	7. 0,7749
4. 6,1992	8. 0,3874.

Tabelle 2.

LiCl.

c_1/c_2	Nummern	E. M. K.	c_1/c_2	Nummern	E. M. K.
2	1 u. 2	29,8	4	1 u. 3	49,8
2	2 „ 3	20,3	8	1 „ 4	63,9
2	3 „ 4	13,7	16	1 „ 5	73,4
2	4 „ 5	10,7	32	1 „ 6	82,1
2	5 „ 6	8,7	64	1 „ 7	89,9
2	6 „ 7	7,0	128	1 „ 8	96,0
2	7 „ 8	5,5			

Tabelle 3.

Konzentration: $CaCl_2$ 40 v/o = 7,2073·n
$BaCl_2$ 32 v/o = 3,0725·n
$SrCl_2$ 44 v/o = 5,5514·n.

c_1/c_2	$CaCl_2$		$BaCl_2$		$SrCl_2$	
	v/o	E. M. K.	v/o	E. M. K.	v/o	E. M. K.
2	40 u. 20	20,1	32 u. 16	10,5	44 u. 22	14,5
2	20 „ 10	14,8	16 „ 8	8,9	22 „ 11	9,9
2	10 „ 5	12,0	8 „ 4	8,2	11 „ $5^1/_2$	8,5
2	5 „ 2,5	10,7	4 „ 2	7,7	$5^1/_2$ „ $2^3/_4$	7,7
2	2,5 „ $1^1/_4$	10,1	2 „ 1	7,2	$2^2/_4$ „ $1^3/_8$	7,3
2	$1^1/_4$ „ $^5/_8$	8,8	1 „ $^1/_2$	6,8	$1^3/_8$ „ $^{11}/_{16}$	7,1
2	$^5/_8$ „ $^5/_{16}$	8,6	$^1/_2$ „ $^1/_4$	6,4	$^{11}/_{16}$ „ $^{11}/_{32}$	7,1
4	40 „ 10	32,9	32 „ 8	19,8	44 „ 11	24,0
8	40 „ 5	44,6	32 „ 4	27,2	44 „ $5^1/_2$	32,5
16	40 „ 2,5	56,7	32 „ 2	34,9	44 „ $2^3/_4$	41,2
32	40 „ $1^1/_4$	64,7	32 „ 1	42,1	44 „ $1^3/_8$	47,5
64	40 „ $^5/_8$	73,4	32 „ $^1/_2$	48,8	44 „ $^{11}/_{16}$	54,5
128	40 „ $^5/_{16}$	81,9	32 „ $^1/_4$	56,2	44 „ $^{11}/_{32}$	61,9

Tabelle 4.

$CoCl_2$.

Konzentration: 45,465 v/o = 7·n.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	7 u. $3^1/_2$	14,7	4	7 u. $1^3/_4$	25,6
2	$3^1/_2$ „ $1^3/_4$	11,2	8	7 „ $^7/_8$	34,1
2	$1^3/_4$ „ $^7/_8$	8,5	16	7 „ $^7/_{16}$	41,9
2	$^7/_8$ „ $^7/_{16}$	7,8	32	7 „ $^7/_{32}$	49,5
2	$^7/_{16}$ „ $^7/_{32}$	7,7	64	7 „ $^7/_{64}$	56,8
2	$^7/_{32}$ „ $^7/_{64}$	7,5	128	7 „ $^7/_{128}$	64,4
2	$^7/_{64}$ „ $^7/_{128}$	7,5			

Bei den folgenden Messungen der Chloride des Kupfers und Eisens konnte die einfachste bisher benutzte Form der Ketten nicht beibehalten werden. Die Ketten waren äußerst inkonstant und eine genaue Messung daher nicht möglich. Der Grund lag darin, daß sekundäre chemische Prozesse an den Elektroden auftraten. Das $CuCl_2$ z. B. reagierte sowohl mit dem Hg als auch mit dem Depolarisator (HgCl). Besonders die konzentrierten Lösungen wurden allmählich tiefschwarz und verdickten sich stark.

Die konzentrierten Lösungen des $CuCl_2$ sind bekanntlich grün, während die verdünnteren blau sind. Um festzustellen, ob der Farbenwechsel einen Einfluß auf die E. M. K. der Kette habe, ging ich von einer 8 mal normalen Lösung aus. Diese und die folgende 4 mal normale Lösung sind grün gefärbt, während die folgenden eine blaue Farbe zeigen. Um die schädlichen sekundären Prozesse zu vermeiden, schaltete ich zwischen die Elektroden und die Lösungen je eine NaCl-Lösung, so daß sich das schon früher besprochene Schema ergab.

Tabelle 5.

Konzentration: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 53,800 v/o = 8·n
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 43,260 v/o = 8·n

Stromrichtung: $CuCl_2$ $c_1 \rightarrow c_2$
$FeCl_3$ $c_2 \rightarrow c_1$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	
		$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
2	8 u. 4	8,8	17,0
2	4 „ 2	13,3	15,8
2	2 „ 1	10,5	14,7
2	1 „ 1/2	8,9	14,2
2	1/2 „ 1/4	7,7	13,4
2	1/4 „ 1/8	7,5	12,9
4	8 „ 2	22,4	31,0
8	8 „ 1	32,5	43,7
16	8 „ 1/2	41,1	54,3
32	8 „ 1/4	48,7	63,1
64	8 „ 1/8	56,3	69,6

Ehe ich zur Diskussion der erhaltenen Resultate komme, möchte ich noch die Messungen mit den Sulfaten des Natriums, Lithiums, Magnesiums, Zinks, Kupfers und des Nickels in wässeriger Lösung mitteilen, da sich bei diesen Salzen dieselben Erscheinungen gezeigt haben.

Die Sulfate konnte ich in der einfachen Form der Ketten zusammenstellen, da sich sekundäre Prozesse an den Elektroden nicht zeigten und die Ketten daher eine sehr gute Konstanz aufwiesen. Alle Sulfate wurden mit $HgSO_4$ depolarisiert, nur $NiSO_4$ wurde mit Hg_2SO_4 depolarisiert. Es ergab sich folgendes Schema: $Hg \mid HgSO_4 \mid \underset{c_1}{\text{Sulfat}} \mid \underset{c_2}{\text{Sulfat}} \mid HgSO_4 \mid Hg$

Der Strom floß bei allen Sulfaten außer $NiSO_4$ von der verdünnten zur konzentrierten Lösung.

Tabelle 6.

Konzentration: Na_2SO_4 30 v/o = 4,2205·n
Li_2SO_4 24 v/o = 4,3588·n
$MgSO_4$ 25 v/o = 4,1521·n
$ZnSO_4$ 30 v/o = 3,7161·n
$CuSO_4$ 18 v/o = 2,2547·n
$NiSO_4$ 23,214 v/o = 3·n.

c_1/c_2	Na_2SO_4		Li_2SO_4		$MgSO_4$	
	v/o	E. M. K.	v/o	E. M. K.	v/o	E. M. K.
2	30 u. 15	8,2	24 u. 12	8,8	25 u. $12^1/_2$	12,0
2	15 „ $7^1/_2$	8,2	12 „ 6	8,6	$12^1/_2$ u. $6^1/_4$	11,4
2	$7^1/_2$ „ $3^3/_4$	7,5	6 „ 3	7,6	$6^1/_4$ u. $3^1/_8$	10,6
2	$3^3/_4$ „ $1^7/_8$	7,2	3 „ $1^1/_2$	6,8	$3^1/_8$ „ $1^9/_{16}$	10,2
2	$1^7/_8$ „ $^{15}/_{16}$	6,3	$1^1/_2$ „ $^3/_4$	6,6	$1^9/_{16}$ „ $^{25}/_{32}$	9,2
2	$^{15}/_{16}$ „ $^{15}/_{32}$	5,4	$^3/_4$ „ $^3/_8$	6,3	$^{25}/_{32}$ „ $^{25}/_{64}$	7,5
2	$^{15}/_{32}$ „ $^{15}/_{64}$	3,4	$^3/_8$ „ $^3/_{16}$	5,4	$^{25}/_{64}$ „ $^{25}/_{128}$	4,8
4	30 „ $7^1/_2$	16,3	24 „ 6	16,2	25 „ $6^1/_4$	18,9
8	30 „ $3^3/_4$	23,6	24 „ 3	25,3	25 „ $3^1/_8$	30,1
16	30 „ $1^7/_8$	30,8	24 „ $1^1/_2$	30,8	25 „ $1^9/_{16}$	40,8
32	30 „ $^{15}/_{16}$	37,1	24 „ $^3/_4$	37,2	25 „ $^{25}/_{32}$	50,0
64	30 „ $^{15}/_{32}$	42,5	24 „ $^3/_8$	43,2	25 „ $^{25}/_{64}$	58,6
128	30 „ $^{15}/_{64}$	45,9	24 „ $^3/_{16}$	49,5	25 „ $^{25}/_{128}$	64,8

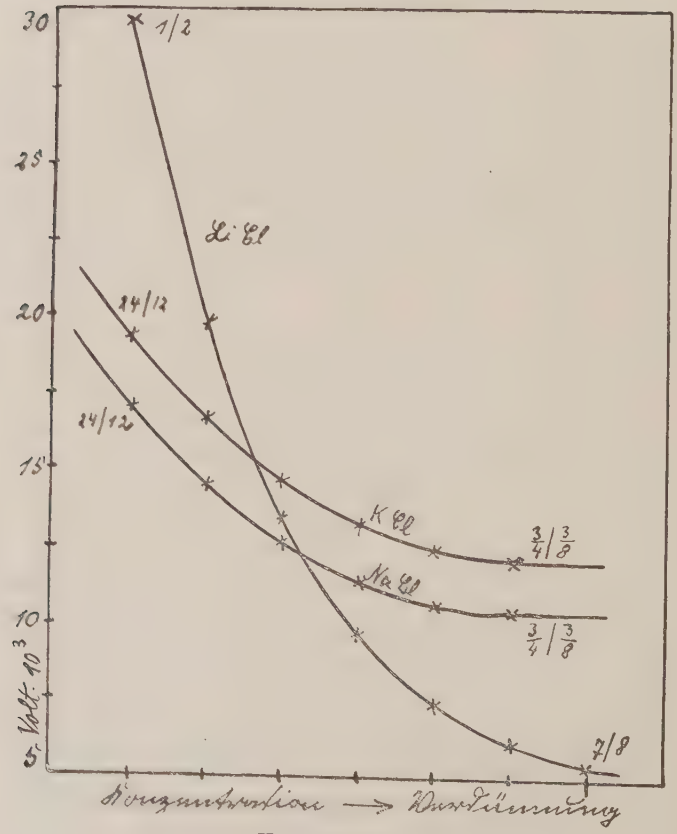
c_1/c_2	$ZnSO_4$		$CuSO_4$		$NiSO_4$	
	v/o	E. M. K.	v/o	E. M. K.	Mol./Lit.	E. M. K.
2	30 u. 15	12,5	18 u. 9	11,1	3 u. $1^1/_2$	2,2
2	15 „ $7^1/_2$	9,9	9 „ $4^1/_2$	10,8	$1^1/_2$ „ $^3/_4$	2,2
2	$7^1/_2$ „ $3^3/_4$	10,0	$4^1/_2$ „ $2^1/_4$	10,5	$^3/_4$ „ $^3/_8$	2,2
2	$3^3/_4$ „ $1^7/_8$	9,8	$2^1/_4$ „ $1^1/_8$	9,3	$^3/_8$ „ $^3/_{16}$	2,5
2	$1^7/_8$ „ $^5/_{16}$	9,6	$1^1/_8$ „ $^9/_{16}$	7,8	$^3/_{16}$ „ $^3/_{32}$	2,7
2	$^{15}/_{16}$ „ $^{15}/_{32}$	8,7	$^9/_{16}$ „ $^9/_{32}$	6,1	$^3/_{32}$ „ $^3/_{64}$	3,0
2	$^{15}/_{32}$ „ $^{15}/_{64}$	6,7	$^9/_{32}$ „ $^9/_{64}$	4,2	$^3/_{64}$ „ $^3/_{128}$	3,4
4	30 „ $7^1/_2$	20,8	18 „ $4^1/_2$	21,1	3 „ $^3/_4$	4,4
8	30 „ $3^3/_4$	31,6	18 „ $2^1/_4$	30,7	3 „ $^3/_8$	6,5
16	30 „ $1^7/_8$	40,8	18 „ $1^1/_8$	41,2	3 „ $^3/_{16}$	9,0
32	30 „ $^{15}/_{16}$	51,7	18 „ $^9/_{16}$	49,9	3 „ $^3/_{32}$	11,8
64	30 „ $^{15}/_{32}$	60,2	18 „ $^9/_{32}$	57,4	3 „ $^3/_{64}$	14,7
128	30 „ $^{15}/_{64}$	67,7	18 „ $^9/_{64}$	63,1	3 „ $^3/_{128}$	18,1

Diskussion.

An der Hand der gewonnenen Beobachtungsreihen und der zugehörigen Kurven sollen nun die für wässerige Konzentrationsketten aufgestellten Gesetze geprüft werden.

Die absolute Größe der E. M. K. ist, entsprechend den kleinen von mir gewählten Konzentrationsverhältnissen, eine geringe. Ich wählte nicht, wie sonst üblich, das Verhältnis 1 : 10, sondern das Verhältnis 1 : 2, um möglichst viele Lösungen messen zu können, selbst auf die Gefahr hin, relativ kleine Werte zu erhalten. Daß die Beobachtungen doch einen entsprechenden Grad der Genauigkeit erreichen, beweist, daß die E. M. K. der Kette $L_1 \mid L_2 + L_2 \mid L_3$ gleich derjenigen von $L_1 \mid L_3$ war (s. den nächsten Absatz). Bei den Chloriden bewegt sich bei gleichem Konzentrationsverhältnis die E. M. K. etwa zwischen 30 und 5 Millivolt, bei den Sulfaten etwa zwischen 20 und 5 Millivolt.

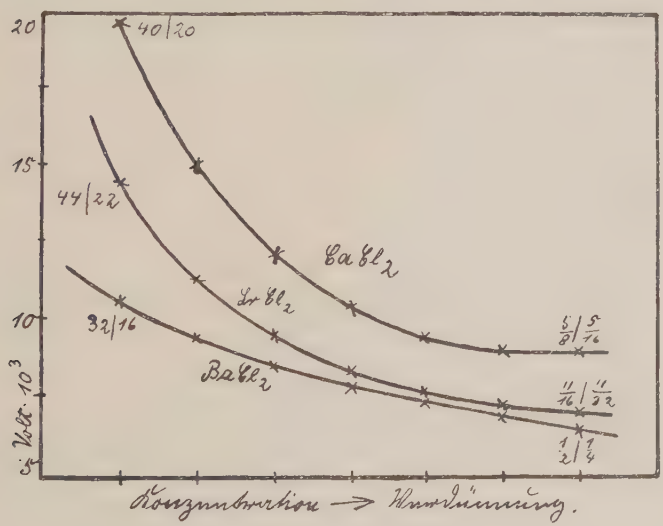
Bei allen Lösungen bestätigte sich das Spannungsgesetz als allgemein gültig. Bei den Lösungen des KCl und NaCl maß ich jede einzelne Lösung gegen



Kurventafel 1.

sämtliche übrigen und bildete so wachsende Konzentrationsverhältnisse. Eine 24%ige Lösung gegen eine 6%ige geschaltet, gab dieselbe E. M. K. wie einerseits eine 24%ige und eine 12%ige und andererseits eine

12 %ige und eine 6 %ige zusammen. Da ich dies durchweg bestätigt fand, maß ich zur Prüfung des Spannungsgesetzes bei den folgenden Salzen nur immer die konzentrierteste Lösung mit allen übrigen. Auch hier befolgten sämtliche Salze das Spannungsgesetz genau. Die Abweichungen übersteigen nirgends 1 %. Daß das Spannungsgesetz gelten muß, ergibt sich daraus, daß



Kurventafel 2.

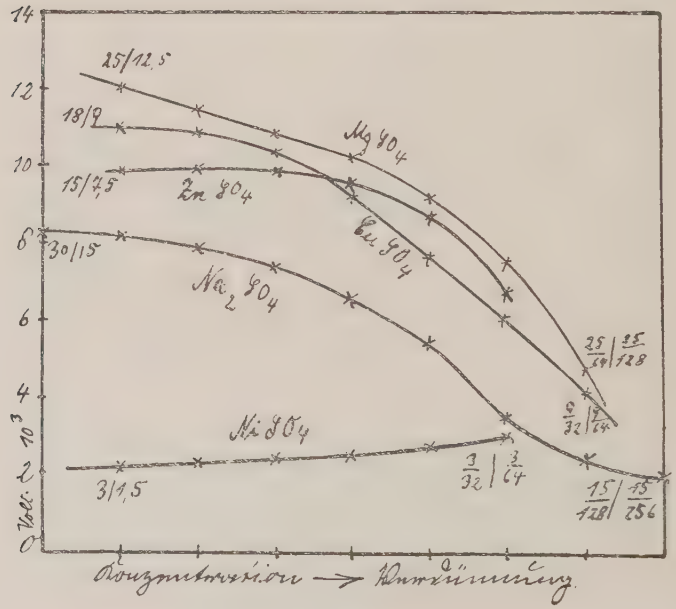
niemals zwei verschieden konzentrierte Lösungen scharf gegeneinander abgegrenzt sind, sondern sich stets zwischen ihnen eine, wenn auch sehr dünne, Übergangsschicht befindet, in der die Konzentration von der höchsten bis zur niedrigsten abfällt. Die Gleichung

$$L_1 \mid L_2 + L_2 \mid L_3 = L_1 \mid L_3$$

muß demnach gelten.

Das von Nernst für verdünnte Lösungen aufgestellte Superpositionsprinzip verlangt, daß die

E. M. K. sich nicht ändert, wenn das Konzentrationsverhältnis beider Konzentrationen dasselbe bleibt. Daß dieses Gesetz für die Konzentrationsketten, falls die Lösungen nicht stark verdünnt sind, nicht gilt, ergibt sich aus jeder meiner Tabellen und aus den Kurven. Stellt man die E. M. K. je zweier Lösungen gegeneinander graphisch als Funktion der Konzentration der konzentriertesten dar, wobei das Konzentrationsverhältnis jedoch stets dasselbe bleibt, so müßte nach dem Superpositionsprinzip die E. M. K. konstant bleiben, die Kurve also parallel zur x-Achse



Kurventafel 3.

verlaufen. Dies ist aber nur in sehr beschränktem Maße der Fall. Im ersten Teil der Tabellen ist das Verhältnis $c_1/c_2 = 2$ gewählt, indessen ändern sich die

Konzentrationen selbst von ganz konzentrierten Lösungen bis zu etwa $^1/_{10}$ normalen.

Der Gang der E. M. K. ist gerade der entgegengesetzte als derjenige, den ich nach der Theorie erwartete. Da mit abnehmender Konzentration eine Zunahme des Dissoziationsgrades eintritt, so war theoretisch ein Anwachsen der E. M. K. zu erwarten. Die konzentrierten Ketten zeigten jedoch eine bedeutend höhere E. M. K. als die verdünnten.

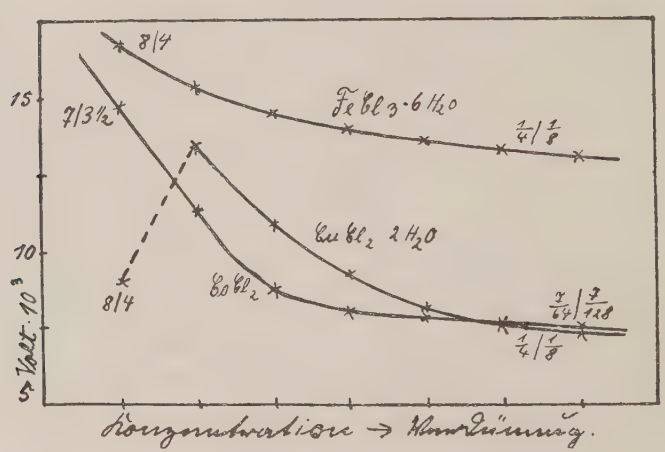
Nach der Form der Kurven kann man die Salze in zwei scharf voneinander getrennte Gruppen einteilen. Entweder die Kurve verläuft konvex gegen die x-Achse, d. h. die E. M. K. nimmt erst schnell, dann langsam ab und wird dann konstant, so verhalten sich sämtliche Chloride, oder die Kurve ist konkav zur x-Achse, die E. M. K. nimmt erst langsam, dann schnell ab, dies zeigt sich bei allen Sulfaten, außer beim Nickelsulfat. Einige Messungen mit stark verdünnten Na_2SO_4-Lösungen ergaben, daß ein Schneiden der x-Achse nicht stattfindet. Dies wäre gleichbedeutend mit einem Wechsel der Stromrichtung. Dieser tritt jedoch, wie aus den Versuchen von Negbaur[1]) hervorgeht, nicht ein. Die Kurve verläuft auch hier wie bei den Chloriden, aber erst bei größerer Verdünnung, parallel zur x-Achse. Das Nickelsulfat ist das einzige der von mir untersuchten Sulfate, welches ein schwaches Ansteigen der E. M. K. mit zunehmender Verdünnung zeigte.

Die Stromrichtung war, entsprechend der Theorie, bei den Chloriden durchweg von der konzentrierten zur verdünnten Lösung. Bei den Sulfaten

[1]) Negbaur, Wied. Ann. 44, 1891, S. 745.

hatte sie die entgegengesetzte Richtung, wie schon Negbaur in seiner Arbeit über Potentialdifferenzen verdünnter Lösungen fand. Nur das Nickelsulfat machte auch hier eine Ausnahme; bei diesem Salz ging die Stromrichtung von der konzentrierten zur verdünnten Lösung.

Anomalitäten zeigen die Lösungen des Kupferchlorides, welche wegen ihrer Farbenänderungen untersucht wurden. Eine ganz konzentrierte Lösung dieses Salzes ist grün, die verdünnteren sind blau. Versetzt man eine blaue Lösung mit HCl oder NaCl, so wird



Kurventafel 4.

sie wieder grün. Wie aus den Tabellen hervorgeht, zeigten die beiden konzentriertesten grünen Lösungen gegeneinander eine bedeutend geringere E. M. K. als die folgenden blauen Lösungen. Der Farbenumschlag liegt hier zwischen einer viermal normalen und einer zweimal normalen Lösung. Die Kurve zeigt an dieser Stelle einen Sprung. Leider konnte ich dies nicht weiter verfolgen, da dies nur durch Verringerung der

Konzentrationsunterschiede hätte geschehen können, und dann wäre die E. M. K. zu gering geworden, um meßbar zu bleiben. Die beiden konzentriertesten Lösungen, eine acht- und eine viermal normale Lösung, gaben nur 8,8 Millivolt. Das Spannungsgesetz wurde streng befolgt. Auch ein Wechsel der Stromrichtung war nicht zu konstatieren. Die Konstanz war eine gute.

Die Nernstsche Formel für Konzentrationsketten der von mir angewandten Art:

$$E = \frac{2u}{u+v} \cdot \frac{0{,}0577}{n} \cdot \log^{10} \frac{c_1}{c_2}$$

gilt, wie schon gesagt, da sie auf Grund der Dissoziationstheorie entstanden ist, nur für verdünnte Lösungen. Wollte man sie zur Berechnung der E. M. K. konzentrierter Lösungen nutzbar machen, so müßten statt der Äquivalentkonzentrationen die Ionenkonzentrationen gesetzt werden, d. h. c mit dem Dissoziationsgrad α multipliziert werden. Dieser ist jedoch für konzentrierte Lösungen nicht bekannt. Ferner müßten die Ionenbeweglichkeiten u und v für höhere Konzentrationen bestimmt werden. Es ist anzunehmen, daß sie einesteils bedeutend geringer sind wegen der erhöhten Reibung im dichteren Medium, andernteils macht sich ein anderer Einfluß geltend. Die Zahlen für die Ionenbeweglichkeiten gelten nur, wenn die Ionenbewegung von anderen Molekülen nicht beeinflußt wird. Ein solcher gegenseitiger Einfluß scheint aber vorhanden zu sein. Dividiert man nämlich die gemessene molekulare Leitfähigkeit eines Salzes mit dem Dissoziationsgrad, wie ihn die Gefrierpunktsmessungen liefern, so sollte man die Leitfähigkeit bei

unendlicher Verdünnung bekommen. Man findet aber höhere Werte, d. h. die Ionenbeweglichkeit wächst mit wachsender Konzentration. Dies wird einleuchtender, wenn man folgendes bedenkt. Ein wanderndes Ion wird auf seinem Wege oft mit entgegenwandernden Ionen oder auch ruhenden undissoziierten Molekülen zusammenstoßen. Stößt nun ein $K^{\cdot}$-Ion mit einer KCl-Molekel zusammen, so wird es seine Wanderung aufgeben und statt seiner wird das andere $K^{\cdot}$-Ion, das bisher untätig in der Molekel festgelegt war, die Wanderung übernehmen. Da die KCl-Molekel infolge der richtenden Kraft des elektrischen Feldes so liegt, daß sein $K^{\cdot}$-Ion der Kathode näher liegt, als das Cl'-Ion, so ist nach Danneel[1]) die Folge eine Wegersparnis der wandernden Ionen, d. h. die Leitfähigkeit des Ions wird durch die Anwesenheit der undissoziierten Moleküle größer, als eigentlich der Beweglichkeit entspricht. Den gleichen Effekt hat der Zusammenstoß zweier sich entgegenwandernder Ionen, denn dem Zusammenstoß muß, damit das Dissoziationsgleichgewicht aufrecht erhalten bleibt, ein Zerfall einer anderen Molekel unmittelbar folgen, und da diese schon gerichtet ist, findet auch hierdurch eine Wegersparnis statt. Durch diese Überlegung wären vielleicht die wachsenden elektromotorischen Kräfte bei zunehmender Konzentration zu erklären.

Ich habe einige der Ketten nach der Formel berechnet und mit den von Negbaur berechneten und gemessenen Werten gut übereinstimmende Resultate bekommen. Indessen stimmten die Werte natürlich

---

[1]) Danneel, Elektrochemie II, p. 75.

immer nur für meine verdünntesten Lösungen, welche ja immer so verdünnt waren, daß sie als völlig dissoziiert angesehen werden konnten.

II. Konzentrationsketten mit nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Die Zahl der Lösungen, die ich hier untersuchen konnte, war eine beschränkte. Einmal weil sich nur wenige anorganische Salze in Alkohol überhaupt lösen, ferner weil die Löslichkeit meist eine geringe ist, so daß ich sehr konzentrierte Lösungen nicht herstellen konnte. Ich untersuchte $CaCl_2$, $FeCl_3$[1]) und $CoCl_2$ in Äthylalkohol, $FeCl_3$ und $CoCl_2$ in Methylalkohol, $ZnCl_2$ und $FeCl_3$ in Aceton, $FeCl_3$ in Pyridin, endlich $SrCl_2$ in reinem Glyzerin und in einem 81 % Glyzerin-Wassergemisch. Die hierzu gehörigen Tabellen seien zunächst mitgeteilt.

Tabelle 7.

$CaCl_2$ in Äthylalkohol.
Konzentration: 11,100 v/o = 2·n
Stromrichtung: $c_1 \rightarrow c_2$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	2 u. 1	7,6	4	2 u. $^1/_2$	14,2
2	1 „ $^1/_2$	6,1	8	2 „ $^1/_4$	19,4
2	$^1/_2$ „ $^1/_4$	6,0	16	2 „ $^1/_8$	24,9
2	$^1/_4$ „ $^1/_8$	5,8	32	2 „ $^1/_{16}$	30,5
3	$^1/_8$ „ $^1/_{16}$	5,7	64	2 „ $^1/_{32}$	36,1
2	$^1/_{16}$ „ $^1/_{32}$	5,5			

[1]) Da das $FeCl_3$ nicht wasserfrei war, so kam bei den Lösungen von $FeCl_3 + 6H_2O$ stets noch Wasser in das Lösungsmittel.

Tabelle 8.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in Äthylalkohol.

Konzentration: 43,260 $^v/_0 = 8 \cdot n$

Kette: Hg | HgCl | NaCl (c_1) | $FeCl_3$ (c_1) | $FeCl_3$ (c_2) | NaCl (c_2) | HgCl | Hg

Stromrichtung: $c_2 \rightarrow c_1$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	8 u. 4	47,5	4	8 u. 2	71,4
2	4 „ 2	25,7	8	8 „ 1	89,5
2	2 „ 1	18,9	16	8 „ $^1/_2$	102,9
2	1 „ $^1/_2$	12,4	32	8 „ $^1/_4$	112,1
2	$^1/_2$ „ $^1/_4$	9,3	64	8 „ $^1/_8$	116,4
2	$^1/_4$ „ $^1/_8$	6,3			

Tabelle 9.

$CoCl_2$ in Äthylalkohol.

Konzentration: 19,485$^v/_0 = 3 \cdot n$

Farbe: blau.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	Stromrichtung	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	Stromrichtung
2	3 u. $1^1/_2$	8,0	$c_2 \rightarrow c_1$	4	3 u. $^3/_4$	11,4	$c_2 \rightarrow c_1$
2	$1^1/_2$ „ $^3/_4$	3,5	„	8	3 „ $^3/_8$	11,1	„
2	$^3/_4$ „ $^3/_8$	0,4	$c_1 \rightarrow c_2$	16	3 „ $^3/_{16}$	7,5	„
2	$^3/_8$ „ $^3/_{16}$	3,6	„	32	3 „ $^3/_{32}$	1,6	„
2	$^3/_{16}$ „ $^3/_{32}$	5,9	„	64	3 „ $^3/_{64}$	4,5	$c_1 \rightarrow c_2$
2	$^3/_{32}$ „ $^3/_{64}$	6,1	„	128	3 „ $^3/_{128}$	10,7	„
2	$^3/_{64}$ „ $^3/_{128}$	6,3	„				

Tabelle 10.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in Methylakohol.

Konzentration: 43,260 v/0 = 8·n

Kette: wie bei Tabelle 8

Stromrichtung: $c_2 \rightarrow c_1$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	8 u. 4	16,5	4	8 u. 2	27,9
2	4 „ 2	11,0	8	8 „ 1	35,2
2	2 „ 1	8,2	16	8 „ 1/2	41.9
2	1 „ 1 1/2	6,0	32	8 „ 1/4	46,3
2	1/2 „ 1/4	4,3	64	8 „ 1/8	48,4
2	1/4 „ 1/8	2,9			

Tabelle 11.

$CoCl_2$ in Methylalkohol.

Konzentration: 19,484 v'0 = 3·n

Farbe: konzentriert blau, verdünnt rosa.

Stromrichtung: $c_1 \rightarrow c_2$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	3 u. 1 1/2	3,6	4	3 u. 3/4	9,5
2	1 1/2 „ 3/4	6,1	8	3 „ 3/8	17,2
2	3/4 „ 3/8	7,8	16	3 „ 1/16	25,9
2	3/8 „ 3/16	8,4	32	3 „ 3/32	33,8
2	3/16 „ 3/32	8,5	64	3 „ 3/64	42,9
2	3/32 „ 3/64	8,5	128	3 „ 3/128	51,8
2	3/64 „ 3/128	8,6			

Tabelle 12.

$ZnCl_2$ in Aceton.

Konzentration: 27,260 v/0 = 4·n

Stromrichtung: $c_2 \rightarrow c_1$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	4 u. 2	34,2	4	4 u. 1	63,1
2	2 „ 1	29,3	8	4 „ 1/2	85,9
2	1 „ 1/2	23,4	16	4 „ 1/4	103,1
2	1/2 „ 1/4	16,4	32	4 „ 1/8	111,9
2	1/4 „ 1/8	9,3			

Tabelle 13.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in Aceton.
Konzentration: 43,260 v/0 = 8·n
Kette: wie bei Tabelle 8
Stromrichtung: $c_2 \rightarrow c_1$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	8 u. 4	73,0	4	8 u. 2	118,8
2	4 „ 2	46,6	8	8 „ 1	154,4
2	2 „ 1	34,6	16	8 „ $^1/_2$	179,5
2	1 „ $^1/_2$	26,7	32	8 „ $^1/_4$	205,2
2	$^1/_2$ „ $^1/_4$	22,9	64	8 „ $^1/_8$	223,0
2	$^1/_4$ „ $^1/_8$	21,3			

Tabelle 14.

$SrCl_2$ in 81% Glyzerinwassergemisch.
Konzentration: 31,704 v/0 = 4·n
Stromrichtung: $c_1 \rightarrow c_2$.

c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.	c_1/c_2	Mol./Lit.	E. M. K.
2	4 u. 2	6,8	4	4 u. 1	11,8
2	2 „ 1	5,4	8	4 „ $^1/_2$	16,1
2	1 „ $^1/_2$	4,2	16	4 „ $^1/_4$	19,1
2	$^1/_2$ „ $^1/_4$	3,0	32	4 „ $^1/_8$	21,8
2	$^1/_4$ „ $^1/_8$	2,5	64	4 „ $^1/_{16}$	25,1
2	$^1/_8$ „ $^1/_{16}$	2,4			

Diskussion.

Es ist von vornherein anzunehmen, daß die für wässerige Lösungen geltenden Gesetze auch für andere Lösungen gelten. Immerhin sind doch einige Abweichungen vorhanden. Nach Danneel[1]) zeigt die molekulare

[1]) Danneel, Elektrochemie II, p. 88.

Leitfähigkeit bei vielen nichtwässerigen Lösungen nicht den normalen Verlauf. Man fand, daß sie mit wachsender Verdünnung abnimmt anstatt zuzunehmen. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ist oft sehr groß, so daß man es nicht mehr mit der Lösung eines Elektrolyten in einem dielektrischen Lösungsmittel, sondern mit einer Mischung zweier gutleitender Stoffe zu tun hat. Die Eigenleitfähigkeit beruht auf Selbstdissoziation des Lösungsmittels. Ferner können Reaktionen zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel eintreten, die die Leitfähigkeit bedeutend ändern können, und für die wir in der Hydrolyse auch ein Beispiel in wässerigen Lösungen haben. Auch Komplexbildung durch Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle an die Ionen kann die Ursache sein. Diese würde die Beweglichkeit der Ionen verringern und zwar umso mehr, je verdünnter die Lösung ist, denn diese Komplexbildung muß mit wachsender Verdünnung zunehmen. Wasser spaltet vorzüglich in Ionen und liefert daher gutleitende Lösungen. Dies tun auch andere Lösungsmittel, jedoch meist nur in geringerem Grade. Die Ionenbeweglichkeiten variieren von Lösungsmittel zu Lösungsmittel beträchtlich, z. B. fand Kawalki[1]) die Beweglichkeiten einer großen Anzahl Ionen in Alkohol 0,34 mal so groß als in Wasser. Bei der Dissoziation spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyten eine entscheidende Rolle. Diese Kräfte suchen eine Vereinigung zum elektrisch neutralen Molekül herbeizuführen, aber andere noch unbekannte Wirkungen arbeiten auf Trennung hin. Aus diesen beiden Kräften resultiert das Dissoziations-

[1]) Kawalki, Wied. Ann. 52. S. 300. 1894.

gleichgewicht. Nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, daß zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich umso schwächer anziehen, je größer die Dielektrizitätskonstante des Mediums, d. h. des Lösungsmittels ist. Hieraus folgt, daß die Dissoziation umso stärker ist, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Diese gleichzeitig von Thomson und Nernst[1]) aufgestellte Regel trifft im allgemeinen zu. Die Dissoziation ist jedoch nicht allein abhängig vom Lösungsmittel, sondern auch von der Natur des Elektrolyten. Bei weitem nicht so gut als Wasser, aber doch ziemlich gute Lösungsmittel sind die Alkohole und zwar in der Reihenfolge ihres Molekulargewichts, d. h. Methylalkohol am meisten, dann abnehmend in der Reihenfolge Äthylalkohol, Propylalkohol u. s. w. Ein Beispiel bei dem der Einfluß der hohen Dielektrizitätskonstante offenkundig in Erscheinung tritt, ist die Blausäure, DC = 95, die ein besonders starkes Lösungsmittel ist. KNO_3 leitet in HCN etwa $3^1/_2$ mal so gut als in Wasser. In folgender Tabelle sind die von mir benutzten Lösungsmittel mit ihren Dielektrizitätskonstanten aufgeführt.

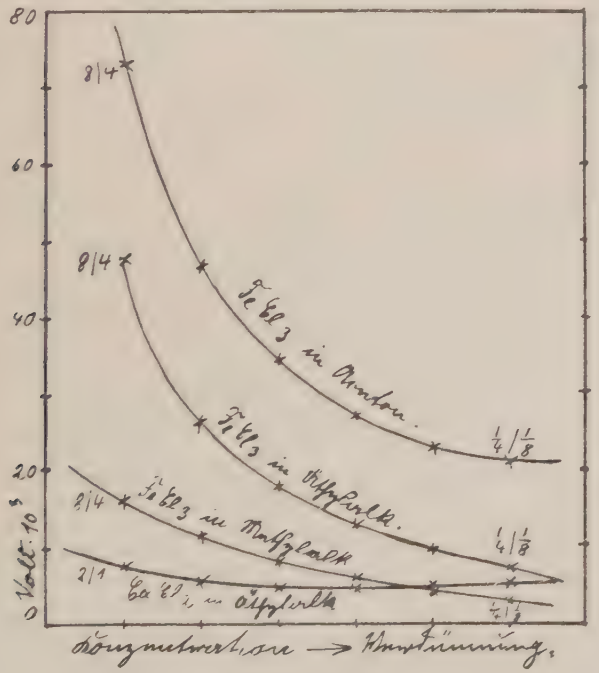
Wasser	81
Methylalkohol	31
Äthylalkohol	26
Amylalkohol	16
Aceton	22
Pyridin	20
Glyzerin	16

Ausgedehnte Versuche über die Leitfähigkeit und den Dissoziationsgrad von nicht-wässerigen Lösungen sind von Jones und seinen Mitarbeitern in Amerika

[1]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, S. 531. 1894.

gemacht worden[1]). Es ist dort eine solche Fülle von Material angehäuft, daß ich mich mit einigen Andeutungen begnügen muß. Sie untersuchten sämtliche anorganischen und organischen Lösungsmittel und eine große Zahl von Elektrolyten, sowie auch Gemische der Lösungsmittel untereinander und dies für verschiedene Temperaturen.

Meine Beobachtungen ergaben, daß grundlegende Abweichungen bei den nicht-wässerigen Lösungen nicht



Kurventafel 5.

[1]) Conductivity and Viscosity in mixed Solvents by Harry C. Jones. Publication of the Carnegie Institution of Washington. 1907. Vol. 80.

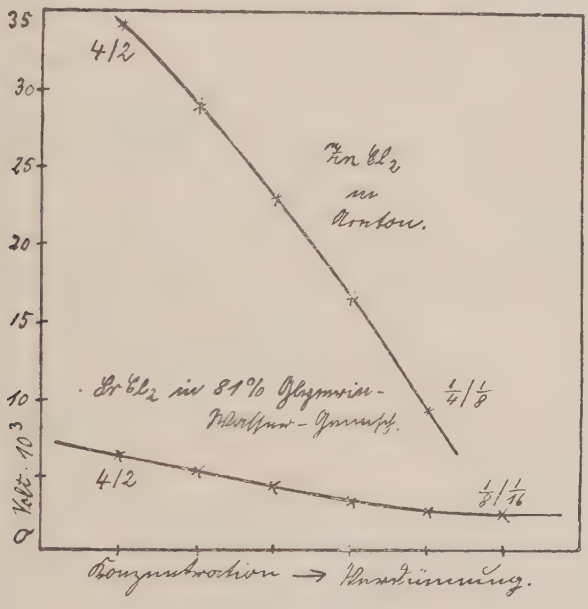
vorhanden sind. Wie bei den wässerigen Lösungen wächst die E. M. K. mit wachsender Konzentration bei gleichem Konzentrationsverhältnis. Eine Ausnahme hiervon macht nur $CoCl_2$ in methylalkoholischer Lösung. Hier ist ein stetiges Anwachsen der E. M. K. von 3,6 auf 8,6 Millivolt zu verzeichnen. Die konzentrierten Lösungen dieses Salzes sind blau, die verdünnten rosa. Der Farbenumschlag liegt etwa bei einer $^3/_8$ normalen Lösung. Irgend ein Einfluß dieser Farbenänderung auf die Stromrichtung war nicht festzustellen, doch dürfte das Steigen der E. M. K. auf molekulare Umlagerungen zurückzuführen sein. Näheres über das Verhalten von $CoCl_2$-Lösungen siehe bei W. Hardt[1]).

Die absoluten Werte der E. M. K. liegen teilweise höher wie bei wässerigen Lösungen. So gab eine 8- und eine 4mal normale $FeCl_3$-Lösung in Aceton 73,0 Millivolt; gleich konzentrierte Lösungen desselben Salzes in Äthylalkohol 47,5 Millivolt. Andernteils sind auch wieder abnorm kleine Werte zu verzeichnen. So beim $CaCl_2$ in Äthylalkohol, wo Werte zwischen 7,6 und 5,5 Millivolt gemessen wurden. Auch $SrCl_2$ in 81 % Glyzerin-Wassergemisch gab sehr geringe Werte, was mit der kleinen Dielektrizitätskonstante des Glycerins und dem verhältnismäßig geringen Wasserzusatz zu erklären ist. $SnCl_2$ löste sich in Aceton nicht klar auf. Die Lösung schien in einem kolloidalen Zustand zu sein. Auch doppeltes Filtrieren mit gehärteten Filtern half nichts. Schließlich verdünnte ich die Lösung doch. Hierbei fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus. Da $SnCl_2$ ein großes Bestreben hat, sich

---

[1]) W. Hardt, Spektroskopisches Verhalten und elektrische Leitfähigkeit des Kobaltchlorides. Erlang. Diss. 1901.

zu oxydieren, so bestand der Niederschlag wahrscheinlich aus Zinnoxychlorid $SnOCl_2$. Als ich am nächsten Tage nachsah, waren die konzentriertesten Lösungen zu einem Gel erstarrt. Beim $ZnCl_2$ in Aceton hatte ich dieselben Schwierigkeiten wie bei den wässerigen Lösungen. Die Lösungen waren jedoch durch öfteres Filtrieren klar zu bekommen. Es waren auch nur

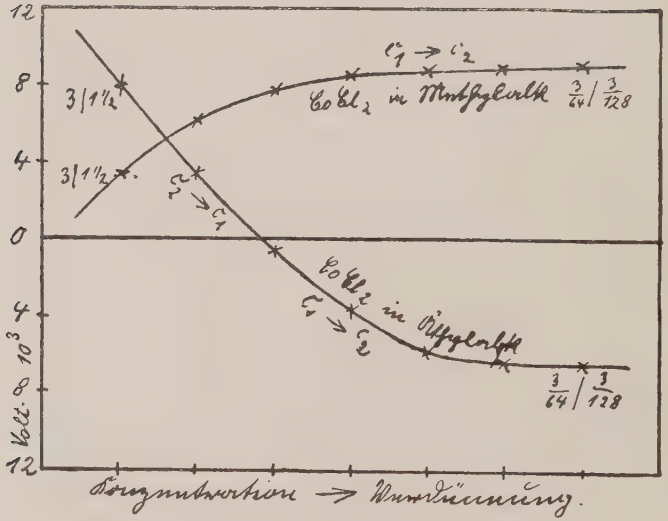


Kurventafel 6.

Spuren ausgefallen, so daß die angegebenen Konzentrationen wohl stimmen dürften. Die Kurve verläuft auch ganz analog den anderen, nur ist sie etwas nach oben statt nach unten gekrümmt.

Die Stromrichtung ist bei den einzelnen Ketten ganz verschieden. Von der konzentrierten zur verdünnten Lösung floß der Strom beim $CaCl_2$ in Äthylalkohol, beim $CoCl_2$ in Methylalkohol und beim $SrCl_2$

in Glyzerin-Wassergemisch. Bei allen übrigen umgekehrt. Da die Stromrichtung von den relativen Beweglichkeiten der Ionen untereinander abhängt, kann man nur annehmen, daß diese in den einzelnen Lösungsmitteln verschieden sind. Bald wandert das Kation schneller, bald das Anion. Leider liegen noch keine Messungen der Ionenbeweglichkeiten in konzentrierten Lösungen vor.



Kurventafel 7.

Besonderes Interesse bietet die blaue Lösung des Kobaltchlorides in Äthylalkohol. Hier konnte ich einen Wechsel der Stromrichtung feststellen. Eine 3- und eine $1^1/_2$mal normale Lösung gaben 8,0 Millivolt, und der Strom floß von der verdünnten zur konzentrierten Lösung. Bei gleichem Konzentrationsverhältnis aber abnehmender Konzentration fiel die E. M. K. bis auf 0, um dann wieder auf 6,3 Millivolt zu steigen bei entgegengesetzter Stromrichtung. Man

kann nur annehmen, daß hier die Geschwindigkeit des einen Ions bei den einzelnen Konzentrationen abnimmt, während die des anderen zunimmt. Das Spannungsgesetz zeigte sich erfüllt. Nur muß man bei entgegengesetzter Stromrichtung subtrahieren statt addieren. Das Spannungsgesetz zeigte sich überhaupt bei allen Lösungen befolgt.

Als ich Eisenchlorid in Pyridin zur Messung brachte, war keine Spur von E. M. K. nachweisbar. Selbst eine 4mal normale Lösung gegen eine ganz verdünnte geschaltet, gab keine E. M. K., was nur dadurch zu erklären ist, daß in Pyridin keine Dissoziation dieses Salzes stattfindet. Werner[1]) fand, daß gewisse anorganische Salze in Pyridin gelöst den Strom sehr gut leiten, aber eine sehr geringe oder gar keine Dissoziation zeigen.

$SrCl_2$ löste sich in reinem Glyzerin in bedeutender Menge, 31,704 g in 100 ccm Lösung = 4 normal, indessen gaben Ketten verschiedenster Konzentration keine E. M. K. Es war kein Zerfall in Ionen eingetreten. Die Prüfung der Lösungen auf Leitfähigkeit ergab eine praktisch zu vernachlässigende Größe; siehe unten. Ein Kontrollversuch mit NaCl-Lösung ergab die Intaktheit des Apparates.

Leitfähigkeit von $SrCl_2$ in 81 $^0/_0$ Glyzerin-Wasser-Gemisch.

Da die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ von $SrCl_2$ in 81 $^0/_0$ Glyzerin-Wassergemisch nicht bestimmt ist, stellte ich sie bei dieser Gelegenheit fest. Zur Bestimmung diente die bekannte Methode von F. Kohlrausch.

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 15. I. 39. 1897.

Für die Widerstandsgefäße wurde die U-Rohrform benutzt mit eng anschließenden Kautschukdeckeln, sowie Platin-Elektroden, die mit der Lummer-Kurlbaumschen Flüssigkeit[1]) platiniert waren. Das Induktorium befand sich im Nebenzimmer, damit es durch sein Geräusch nicht störte. Als Meßbrücke diente eine Brückenwalze von Kohlrausch. Die Versuchstemperatur wurde an einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen und durch Zugießen von heißem, bezw. kaltem Wasser bis auf $^1/_{20}$ Grad konstant gehalten.

Zur Eichung der Widerstandsgefäße, die während des Versuchs in ein großes Wasserbad gestellt wurden, diente eine der von Kohlrausch und Holborn[2]) empfohlenen sogen. Normalflüssigkeiten, nämlich „gesättigte Chlornatriumlösung“, deren $\varkappa_{18} = 0{,}2160$ ist. Die Kapazitäten der 4 benutzten Widerstandsgefäße wurden dann nach der Formel:

$$C = \varkappa \cdot w$$

gefunden zu:

$$C_1 = 2{,}7954$$
$$C_2 = 2{,}9843$$
$$C_3 = 3{,}9265$$
$$C_4 = 44{,}473$$

hierbei ist also unter Kapazität der Widerstand zu verstehen, den die Ausfüllung des Raums zwischen den Elektroden mit einer Flüssigkeit vom Leitvermögen $\varkappa = 1$ bewirkt. Die Leitfähigkeit wurde gefunden zu

$$\varkappa = \frac{C}{W}$$

und ergab folgende Werte bei 18°:

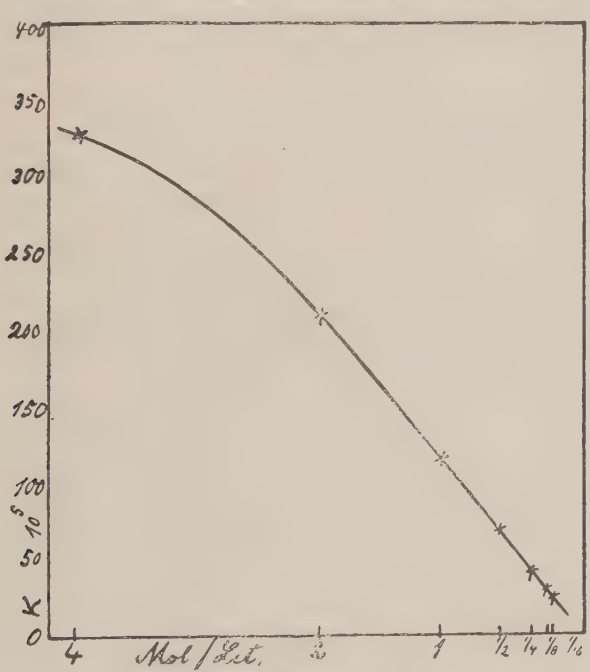
[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte S. 9.

[2]) Kohlrausch und Holborn S. 76.

Tabelle 15.

Mol./Lit.	$\varkappa_{18} \cdot 10^5$	Mol./Lit.	$\varkappa_{18} \cdot 10^5$
4	329,8	$^1/_4$	43,4
2	208,3	$^1/_8$	30,2
1	118,1	$^1/_{16}$	22,2
$^1/_2$	70,5		

Als Vergleichswiderstand dienten 1000 bezw. 1111 Ohm. Die Leitfähigkeit ist nur sehr gering, entsprechend der niedrigen Dielektrizitätskonstante des



Kurventafel 8.

Glyzerins und dem geringen Wasserzusatz. Als ich die $SrCl_2$-Lösungen in reinem Glyzerin auf ihre etwaige Leitfähigkeit hin untersuchte, bekam ich für die verschiedensten Vergleichswiderstände kein Tonminimum.

Selbst die verdünnteste Lösung, eine $^1/_{16}$ normale, gab bei einem Vergleichswiderstand von 100000 Ohm kein Minimum. Die Lösung bot dem Durchgang des Stroms einen sehr großen Widerstand; ihre Leitfähigkeit war daher unendlich klein, sie wirkte wie ein Dielektrikum, entsprechend ihrer Dielektrizitätskonstante.

III. Die Kadmiumsalze in wässeriger Lösung.

Die Überführungszahlen der Ionen eines Elektrolyten, welche namentlich von Hittorf[1]) für eine große Zahl von Lösungen bestimmt sind, liefern bekanntlich das während der Elektrolyse vorhandene Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit eines Ions zu der Summe der mittleren Geschwindigkeiten beider Ionen. Setzt man mit Hittorf voraus, daß während der Elektrolyse sich die beiden Ionen stets nach entgegengesetzten Richtungen bewegen, so müssen sämtliche Überführungszahlen kleiner als 1 sein. Hittorfs Versuche haben aber bei einigen Elektrolyten, nämlich bei den Chloriden und Jodiden des Zinks und Kadmiums, Überführungszahlen für das Anion ergeben, deren Wert den der Einheit übersteigt. Solche abnormen Überführungszahlen treten für die wässerigen Lösungen der genannten Substanzen erst dann auf, wenn die Konzentration ein gewisses Maß erreicht hat. Hittorf erklärt diese eigentümlichen Beobachtungsresultate dadurch, daß er für konzentrierte und verdünnte Lösungen verschieden konstituierte elektrolytische Moleküle und eine verschiedenartige Zersetzung derselben durch den Strom annimmt[2]). Während bei größerem Wasser-

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 177. 1853; 98. p. 1. 1856; 103. p. 1. 1858; 106. p. 337, 513. 1859.

[2]) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 543, 547. 1859.

gehalte CdJ_2 in die Ionen Cd und J_2 zerfällt, denkt sich Hittorf in konzentrierterer Lösung die einzelnen Moleküle CdJ_2 zu Molekülverbindungen zusammentretend, wie sie bei den Doppelsalzen vorkommen. Das elektrolytische Molekül ist hier CdJ_4 und spaltet sich in das Kation Cd und das Anion Cd_2J_4. Die elektrochemische Zersetzung erfolgt also analog derjenigen der wirklichen Doppelsalze. Bei diesen wird nur das eine Metall zur Kathode geführt, während der das andere Metall enthaltende Rest zur Anode wandert. Die Ansicht Hittorfs über die Bildung von Molekülkomplexen beim Jodkadmium hat durch Lenz in dessen Untersuchungen über das Verhältnis des elektrischen Leitungsvermögens verschiedener wässeriger und alkoholischer Lösungen zu den Diffusionsgeschwindigkeiten der Salze eine weitere Bestätigung gefunden. Während für die konzentrierten Lösungen des Jodkaliums, Jodnatriums und chromsaurem Kalis die Leitungsvermögen den Diffusionsgeschwindigkeiten proportional sind, zeigt bei Jodkadmium sich eine solche Proportionalität nicht. Dies führt Lenz[1]) auch auf die Bildung von Molekülkomplexen zurück. Grotrian[2]) hat dann das elektrische Leitvermögen der Kadmiumsalze in wässeriger Lösung bestimmt. Auf Grund seiner Messungen gelangt Grotrian zu folgender Hypothese: „Es leiten beim $CdCl_2$, $CdBr_2$ und CdJ_2 nur $^1/_2$, $^2/_5$ und $^1/_4$ aller Moleküle $^1/_2$ $CdCl_2$, $^1/_2$ $CdBr_2$ und $^1/_2$ CdJ_2 den Strom, falls bei Cd $(NO_3)_2$ alle Moleküle $^1/_2$ Cd $(NO_3)_2$ den Stromdurchgang vermitteln. Die Moleküle sind in der Lösung zu Molekülgruppen vereinigt, wie schon Hittorf

[1]) Lenz, Mémoires de St. Pétersb. 7. p. 30. 1882; Beiblätter 7, 403.

[2]) Grotrian, Wied. Ann. 18, S. 177—213. 1883.

für CdJ_2 angenommen hat. Bei der Elektrolyse bildet dann nur je ein Molekül $^1/_2$ CdM_2 einer Gruppe mit den Ionen $^1/_2$ Cd und $^1/_2$ M_2 den Träger der Elektrizität, während der Rest der Gruppe am Stromdurchgang nicht beteiligt ist. In verdünnten Lösungen bleibt eine solche Gruppierung der Moleküle nicht bestehen, vielmehr dürfte bei zunehmender Verdünnung ein Zerfall der Molekülgruppen eintreten." Wershoven[1]) hat die Kadmiumsalze in verdünnter Lösung untersucht und fand die Ansichten Grotrians bestätigt. Außerdem liegen noch Untersuchungen von Bouty[2]) und G. Vicentini[3]) über das elektrische Leitvermögen von Kadmiumsalzen vor. Die abnormen Werte der Hittorfschen Überführungszahlen für $CdCl_2$ und CdJ_2, welche bereits bei Konzentrationen weit unterhalb der Sättigung auftreten, lassen vermuten, daß auch die E. M. K. dieser Salze sich in ungewöhnlicher Weise mit der Konzentration ändert. Ich habe daher Konzentrationsketten von $CdCl_2$, CdJ_2, $CdBr_2$ und $CdSO_4$ in wässerigen Lösungen untersucht. Von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ stellte ich bei 18° fast gesättigte Lösungen her und verdünnte 7 mal im Verhältnis 1 : 2. Die verdünntesten Lösungen wurden dann mit $AgNO_3$ titriert und die Konzentrationen der übrigen Lösungen durch Multiplikation mit 2 gefunden. Die Konzentrationen waren folgende:

$CdCl_2$-Lösungen:

Nr. 1 = 56,5696 g/0	Nr. 5 = 3,5356 g/0
„ 2 = 28,2848 „	„ 6 = 1,7678 „
„ 3 = 14,1424 „	„ 7 = 0,8839 „
„ 4 = 7,0712 „	„ 8 = 0,4419 „

[1]) Wershoven, Zeitschr. f. phys. Chem. V. 1890. S. 481.
[2]) Bouty, Ann. de Chim. et de Phys. 6 série t. III, 433. 1884.
[3]) Vicentini, Atti d. Reg. d. Torino 20, 1885. Beibl. 9, 677.

$CdBr_2$-Lösungen:

Nr. 1 = 41,986 g/o	Nr. 5 = 2,624 g/o
„ 2 = 20,993 „	„ 6 = 1,313 „
„ 3 = 10,496 „	„ 7 = 0,656 „
„ 4 = 5,248 „	

Vom CdJ_2 wurden 36 g wasserfreies Salz in einem 50 ccm-Kolben zu einer 72 volumprozentigen Lösung gelöst. Bei den Verdünnungen trat besonders bei den konzentrierteren Lösungen ein gelber Niederschlag ein. Es gelang jedoch denselben durch Erwärmen wieder in Lösung zu bringen.

Die Bestimmung der Konzentration der konzentriertesten $CdSO_4$-Lösung geschah durch Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben mit dem Pyknometer. Dasselbe war bei 15° 1.6139. Dies entspricht nach den Landolt-Börnsteinschen Tabellen einer Konzentration von 44.3 %. Zur Kontrolle wurde ein Teil der konzentriertesten Lösung abgewogen und eingedampft. Hieraus ergab sich ein Prozentgehalt von 44.303 % in guter Übereinstimmung mit dem ersten Wert. Die Lösungen hatten demnach folgende Konzentrationen:

Nr. 1 = 44,303 g/o	Nr. 5 = 2,768 g/o
„ 2 = 22,151 „	„ 6 = 1,384 „
„ 3 = 11,075 „	„ 7 = 0,692 „
„ 4 = 5,537 „	„ 8 = 0,346 „

Bei der Zusammensetzung der $CdSO_4$-Ketten färbten sich namentlich die 5 ersten konzentriertesten Lösungen in der Nähe der Elektroden gelblich-grün. Höchst wahrscheinlich weil Hg_2SO_4 mit kaltem Wasser grüngelbes basisches Merkurosulfat $Hg_2O + Hg_2SO_4 + H_2O$ bildet. Da dieses Salz jedoch absolut unlöslich ist und sich auch nur in kaum wägbaren Spuren ge-

bildet haben dürfte, konnte unbedenklich mit den Ketten gearbeitet werden. Sie erwiesen sich auch durchaus als konstant. $Cd(NO_3)_2$ konnte ich leider nicht zur Messung bringen, da es hierfür einen geeigneten Depolarisator nicht gibt. Sowohl $HgNO_3$ wie $Hg(NO_3)_2$ sind nicht ganz unlöslich[1]).

Meine Messungen ergaben folgende Beobachtungsreihen:

Tabelle 16.

$CdCl_2$.

Konzentration: 56,5696 s'_0

Stromrichtung: $c_1 \rightarrow c_2$.

c_1 c_2	Nummern	Gemessene E. M. K.	c_1/c_2	Nummern	Gemessene E. M. K.	Berechnete E. M. K.	Δ
2	1 u. 2	28,8	4	1 u. 3	46,7	46,5	+ 0,2
2	2 „ 3	17,7	8	1 „ 4	60,5	58,5	+ 2,0
2	3 „ 4	12,0	16	1 „ 5	73,8	68,9	+ 4,9
2	4 „ 5	10,4	32	1 „ 6	91,7	79,0	+ 12,7
2	5 „ 6	10,1	64	1 „ 7	102,0	88,6	+ 13,4
2	6 „ 7	9,6	128	1 „ 8	127,4	97,9	+ 29,5
2	7 „ 8	9,3					

Tabelle 17.

$CdBr_2$.

Konzentration: 41,986 s_0

Depolarisator: HgBr

c_1/c_2	Nummern	E. M. K.	Stromrichtung	c_1/c_2	Nummern	E. M. K.	Stromrichtung
2	1 u. 2	0,6	$c_2 \rightarrow c_1$	4	1 u. 3	0,6	$c_1 \rightarrow c_2$
2	2 „ 3	1,2	$c_1 \rightarrow c_2$	8	1 „ 4	3,4	„
2	3 „ 4	2,1	„	16	1 „ 5	7,3	„
2	4 „ 5	4,0	„	32	1 „ 6	12,5	„
2	5 „ 6	5,1	„	64	1 „ 7	18,3	„
2	6 „ 7	6,1	„				

[1]) Vgl. Nernst, Zeitschr. f. ph. Ch. IV, 1889, S. 129.

Tabelle 18.

CdJ_2.

Konzentration: $72\,v'_0 = 3{,}9307 \cdot n$

Depolarisator: HgJ_2

Stromrichtung: $c_1 \rightarrow c_2$.

c_1 c_2	v'_0	E. M. K.	c_1/c_2	v'_0	E. M. K.
2	72 u. 36	0,0	4	72 u. 18	1,3
2	36 „ 18	1,3	8	72 „ 9	4,2
2	18 „ 9	2,7	16	72 „ $4^1/_2$	7,4
2	9 „ $4^1/_2$	3,5	32	72 „ $2^1/_4$	10,9
2	$4^1/_2$ „ $2^1/_4$	3,2	64	72 „ $1^1/_8$	12,1
2	$2^1/_4$ „ $1^1/_8$	1,7	128	72 „ $^9/_{16}$	17,0
2	$1^1/_8$ „ $^9/_{16}$	4,7			

Tabelle 19.

$CdSO_4$.

Konzentration: $44{,}303\,g/_0$

Depolarisator: Hg_2SO_4

Stromrichtung: $c_1 \rightarrow c_2$.

c_1/c_2	Nummern	E. M. K.	c_1/c_2	Nummern	E. M. K.
2	1 u. 2	4,2	4	1 u. 3	6,5
2	2 „ 3	2,3	8	1 „ 4	8,6
2	3 „ 4	2,0	16	1 „ 5	10,8
2	4 „ 5	2,2	32	1 „ 6	13,2
2	5 „ 6	2,4	64	1 „ 7	16,0
2	6 „ 7	2,7	128	1 „ 8	18,6
2	7 „ 8	2,9			

Die Tabellen lehren, daß bei allen vier Salzen bedeutende Abweichungen vorhanden sind. Die absoluten Werte der E. M. K. sind beim $CdCl_2$ ungefähr normal; der Abfall mit abnehmender Konzentration ist wie bei allen Chloriden vorhanden, auch die Stromrichtung ist wie immer von der konzentrierten zur verdünnten

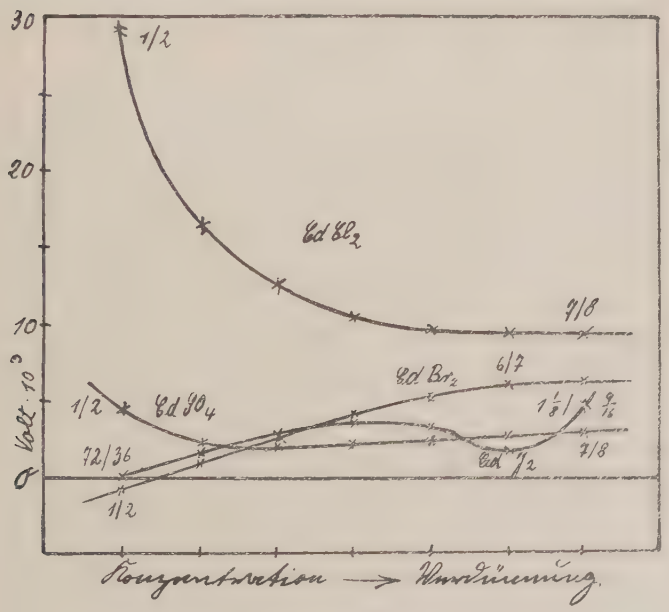
Lösung. Bedeutende Abweichungen zeigen sich jedoch vom Spannungsgesetz; dasselbe gilt nicht. Und zwar nimmt, wie die Tabelle lehrt, die Abweichung vom Spannungsgesetz mit abnehmender Konzentration zu und beträgt bis zu 30%. Auch hier dürfte die Polymerisation der Moleküle neben der Dissoziation die Ursache sein. Beim $CdCl_2$ sind infolge dieser sogen. „stufenweisen Dissoziation“ nach Danneel[1]) 6 verschiedene Dissoziationen möglich:

1. $CdCl_2 \rightleftarrows CdCl^{\cdot} + Cl'$
2. $CdCl_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$
3. $2CdCl_2 \rightleftarrows Cd_2Cl_3^{\cdot} + Cl'$
4. $2CdCl_2 \rightleftarrows Cd_2Cl_2^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$
5. $2CdCl_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + CdCl_4''$
6. $2CdCl_2 \rightleftarrows CdCl^{\cdot} + CdCl_3'$.

Hauptsächlich verläuft die Dissoziation nach 2 und 5, d. h. an das $CdCl_2$-Molekül lagern sich zwei Cl'-Ionen an und schleppen es mit sich zur Anode. Beim $CdBr_2$ treten abnorm geringe Werte der E. M. K. auf. Sie wächst mit zunehmender Verdünnung und läßt ein Konstantwerden in dem von mir untersuchten Bereich nicht erkennen. Die Stromrichtung geht bei den beiden konzentriertesten Lösungen von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, dann umgekehrt. Ersteres ist anormal. Das Spannungsgesetz gilt bei diesem Salz. Beim CdJ_2 treten dieselben Erscheinungen auf: Abnorm kleine absolute Werte, Steigen derselben statt Fallen und kein Konstantwerden selbst bei schon stark verdünnten Lösungen. Die Spannungskurve erreicht bei einer 9 proz. gegen eine $4^1/_2$ proz. Lösung

[1]) Danneel, Elektrochemie II, p. 121.

ein Maximum, bei $2^1/_4$ gegen $1^1/_2$ proz. ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Auch hier haben wir es sicher mit molekularen Umlagerungen in den Lösungen zu tun. Das Spannungsgesetz zeigt sich erfüllt. Ein Wechsel der Stromrichtung war nicht zu konstatieren, der Strom floß vielmehr der Theorie gemäß. Beim Sulfat zeigt die Kurve, abweichend von allen normalen Sulfaten, eine Krümmung nach unten.



Kurventafel 9.

Bei Lösung 3 gegen 4 erreicht sie ein Minimum. Indessen sind die gemessenen Kräfte hier so gering, daß sichere Schlüsse hieraus nicht gezogen werden können. Die bedeutendste Abweichung ist die, daß der Strom bei allen $CdSO_4$-Lösungen von der konzentrierten zur verdünnten Lösung floß; d. h. ent-

gegengeschaltet wie bei den übrigen Sulfaten. Das Spannungsgesetz wurde befolgt.

Als ich CdJ_2 in Amylalkohol messen wollte, löste sich dieses Salz nur 1 mal normal. Diese Lösung und eine weniger konzentrierte ergaben jedoch keine Spur einer E. M. K. Der Amylalkohol ergänzt sich wohl infolge seiner Unlöslichkeit und seiner kleinen Dielektrizitätskonstante nicht als Lösungsmittel. Die Ansichten Hittorfs haben durch diese Messungen wiederum eine Bestätigung erfahren.

An die Messungen der Kobaltsalze schloß ich noch einige Versuche mit dem Kaliumchromalaun. Dieses Doppelsalz $KCr(SO_4)_2$ löst sich violett in kaltem Wasser. Beim Erhitzen wird die Lösung grün und bleibt es auch nach dem Erkalten. Ich stellte eine $^1/_4$ normale Lösung her, teilte sie in 2 Teile und erwärmte die eine Hälfte bis sie schön grün war, um sie dann wieder bis zur Zimmertemperatur abkühlen zu lassen. Darauf schaltete ich die violette und die grüne Lösung nach folgendem Schema gegeneinander:

$$Hg\,|\,HgCl\,|\,NaCl\,|\,KCr(SO_4)_2\,|\,KCr(SO_4)_2\,|\,NaCl\,|\,HgCl\,|\,Hg$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad v \qquad\qquad\quad grün$$

Da die Endglieder in diesem Kombinationsschema identisch sind, so ist die Anordnung unabhängig von den Elektroden. v_1 war $^1/_{100}$ mal normal. Die Kette gab eine relativ große E. M. K. von 1,4 Millivolt, und zwar floß der Strom von der grünen zur violetten Lösung. Diese Spannung kann nur an der Berührungsstelle der beiden Alaunlösungen entstanden sein, denn die Spannungen, die an den Berührungsstellen der Alaunlösungen mit den NaCl-Lösungen entstehen, heben

sich gegenseitig auf. Zur Kontrolle stellte ich dieselbe Kombination einmal mit 2 grünen, das andere Mal mit 2 violetten gleich konzentrierten Lösungen zusammen. Das System gab wie erwartet keine E. M. K. Als ich eine ganz konzentrierte violette und eine ganz konzentrierte grüne Alaunlösung nahm, maß ich 11,9 Millivolt, also eine schon recht beträchtliche Spannung. Stromrichtung wie vorher. Die Konstanz war sehr gut.

Resultate.

Die Resultate der Arbeit sind folgende:

1. Es ist der experimentelle Nachweis erbracht, daß das Superpositionsprinzip von Nernst für konzentrierte Lösungen nirgends Gültigkeit hat. Mit wachsender Konzentration findet bei gleichem Konzentrationsverhältnis ein bedeutendes Anwachsen der E. M. K. statt.

2. Das Voltasche Spannungsgesetz gilt auch für konzentrierte Lösungen.

3. Der Farbenumschlag beim Kupferchlorid hat einen Einfluß auf die E. M. K.

4. Beim Nickelsulfat findet ein geringes Wachsen der E. M. K. mit zunehmender Verdünnung statt.

5. Die alkoholischen Lösungen zeigen keine wesentlichen Abweichungen von den wässerigen Lösungen.

6. Beim Kobaltchlorid in Äthylalkohol findet ein Wechsel der Stromrichtung statt.

7. Beim Kobaltchlorid in Methylalkohol findet trotz des Farbenumschlages ein solcher Wechsel nicht statt. Die E. M. K. wächst jedoch anstatt zu fallen.

8. Die Kadmiumsalze zeigen bedeutende Abweichungen von allen übrigen Salzen. Die Ansicht

Hittorfs über Bildung von Molekülkomplexen wird hierdurch bekräftigt.

9. Gleichkonzentrierte violette und grüne Lösungen des Kaliumchromalauns zeigen eine E. M. K. gegeneinander.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1908 und 1909 im physikalischen Institut der kgl. Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann spreche ich an dieser Stelle für die Anregung und gütige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit, sowie Herrn Professor Dr. Reiger für seine wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank aus. In gleicher Weise danke ich Herrn Dr. Würschmidt für sein Interesse an der Arbeit.

Lebenslauf.

Ich, Harry Horrocks, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehöriger, wurde am 3. Januar 1880 als Sohn des verstorbenen Rentiers John Horrocks und seiner Ehefrau, geb. Dimme, in Weimar geboren. Ich besuchte das Falk-Realgymnasium in Berlin bis zur Obersekunda und trat dann in die Kaiserliche Marine als Seekadett ein, um mich der Seeoffizierslaufbahn zu widmen. Nach fast zweijährigen Reisen nach fast allen Ländern Europas, sowie nach Amerika und Afrika, trat ich als Fähnrich z. See wieder aus dem Marinedienst aus, da ich die erhoffte Befriedigung in diesem Berufe nicht finden konnte. Ich bereitete mich darauf privatim auf das Abiturientenexamen vor, welches ich Ostern 1903 als Extraneer am Falk-Realgymnasium bestand. Seitdem studierte ich in Berlin, München und Erlangen, zuerst Philosophie, neuere Philologie und Jura, in den letzten acht Semestern ausschließlich Physik, Chemie und Mathematik.